ANNALEN
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. G. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 80

DER GANZEN REIHE 385. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT FÜNFZEHN TAFELN

1926

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

CHAM

BERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Annexed
925
6.25

WITHDRAWN from
288.25
COLLEGE
LIBRARY

Inhalt

Vierte Folge. Band 80

Neuntes Heft

Seite

1. P. Lenard. Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie . 1
2. P. Lenard. Über Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen 17
3. H. Busch. Zur Schleiermacherschen Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen 33
4. Arnold Reimann. Über die Photolumineszenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen. (Hierzu Tafel I) 43
5. Otto Rietschel. Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck 71

Redaktionsschluß am 18. Mai 1926

Zehntes Heft

1. Erich Kretschmann. Theorie der Dauerströme in Supraleitern 109
2. Alfons Bühl. Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber 137
3. Otto Blüh. Berichtigung zu meiner letzten Notiz 181
4. H. Zahn. Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen 182
5. H. Hellmann und H. Zahn. Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen 191
6. Ernst Schneider. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff 215

Redaktionsschluß am 27. Mai 1926

Elftes Heft

Seite

1. B. Pogány. Über die Wiederholung des Harress-Sagnacschen Versuches. (Hierzu Tafel II und III) 217
2. Wilhelm Bauer. Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser 232
3. E. Kleinmann. Über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Kochsalzlösungen 245
4. Helmuth Kulenkampff. Über die Ionisierung von Luft durch Röntgen- und Kathodenstrahlen 261
5. Eberhard Buchwald. Gittergeister bei unperiodischen Teilungsfehlern 279
6. J. Schrör. Beitrag zur Messung von Röntgennormalen. (Hierzu Tafel IV) 297
7. E. Wilhelmy. Zeemaneffekt am Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän. (Hierzu Tafel V und VI) 305

Redaktionsschluß am 2. Juni 1926

Zwölftes Heft

1. Wilhelm Zimmermann. Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen 329
2. Carl Heinrich. Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und Helium 349
3. E. Fues. Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik 367
4. Marie Lewitsky. Der Zeemaneffekt im Palladiumspektrum. (Hierzu Tafel VII) 397
5. B. Frey. Über die Unabhängigkeit des Funkenpotentials von der Temperatur 408
6. G. Wolfsohn. Über das Bogenspektrum des Kupfers bei vermindertem Druck. (Hierzu Tafel VIII) 415
7. Carl Ramsauer. Erwiderung an Hrn. T. Schlomka . . . 436

Redaktionsschluß am 22. Juni 1926

Dreizehntes Heft

1. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem . . 437
2. Johannes Picht. Die Intensitätsverteilung in einem astigmatischen Strahlenbündel in Abhängigkeit von dem Brennlinienabstand und der Öffnung auf Grund der Wellentheorie des Lichtes 491
3. R. Tomaschek. Über Versuche zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen der Erdbewegung in großen Höhen II. . 509
4. Theodor Sexl. Ergänzung zu B. Baule „Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen“ 515

Seite

5. E. Rupp. Zur Leuchtdauer der Atome, Abklingung bei den Alkalien und im Magnetfeld 524
6. Erich Kretschmann. Berichtigung zu der Abhandlung: „Theorie der Dauerströme in Supraleitern“ 532

Redaktionsschluß am 13. Juli 1926

Vierzehntes Heft

1. Adolf Knodel. Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln. (Hierzu Tafel IX und X.) . . . 533
2. Gerhard C. Schmidt. Über Ionenstrahlen 588
3. Ernst Homma. Die Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper 609
4. Werner Kolhörster. Bemerkungen zu der Arbeit von R. A. Millikan: „Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs“ 621

Redaktionsschluß am 24. Juli 1926

Fünfzehntes Heft

1. W. Heitler. Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen 629
2. Artur v. Hippel. Kathodenzerstäubungsprobleme. (I. Mitteilung.) (Hierzu Tafel XI bis XV) 672
3. Martin Rusch. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamen Elektronen . 707
4. F. Kiebitz. Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes 728

Redaktionsschluß am 29. Juli 1926

Sechzehntes Heft

1. R. Stadler. Über die Phosphoreszenzerregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen 741
2. G. Hoffmann. Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau 779
3. A. Magnus und A. Hodler. Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen 808
4. T. Engset. Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen 823

Redaktionsschluß am 21. August 1926

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel	I.	A. Reimann
„	II u. III.	B. Pogány
„	IV.	J. Schrör
„	V u. VI.	E. Wilhelmy
„	VII.	M. Lewitzky
„	VIII.	G. Wolfsohn
„	IX u. X.	A. Knodel
„	XI—XV.	A. v. Hippel

1926 № 9

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Zur Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen in der Materie;*

von P. Lenard

Es seien mir als altem Mitarbeiter der „Annalen" gelegentlich auch einige geschichtliche Bemerkungen gestattet. Der gegenwärtige Anlaß dazu ist ein Artikel des Hrn. E. Warburg[1]) zu dem ich mich äußern muß. Er bringt nicht etwa Richtigstellungen zum sachlichen Inhalt irgendeiner meiner Arbeiten, was dankenswert wäre und vielleicht auch ganz der weiteren Forschung überlassen werden könnte, sondern mehr oder weniger offene Verdächtigungen meiner Denkweise, was dem Versuch gleichkommt, den Inhalt der Gesamtheit meiner Arbeiten zu entwerten (sofern er nicht bereits an seinen Früchten als echt und also nicht entwertbar sich gezeigt hätte und sofern nicht gesundes Urteil der Leser den Versuch vereitelt). Denn dem Naturforscher, dessen Wahrhaftigkeit irgendwie zweifelhaft ist, ist voller Wert seiner Arbeiten durchaus abzusprechen. — Daß aber Hrn. Warburgs dahin zielender Versuch mißglückt ist, davon kann das Folgende, das somit nicht meiner Person, sondern dem Vertrauen auf meine veröffentlichten Arbeiten und damit der Wissenschaft dienen soll, gutwillige Leser überzeugen. Auch bedarf die Entwicklung der Kenntnis von den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen überhaupt noch einer andern Beleuchtung als Hr. Warburg sie ihr gegeben hat. —

1. Ich bin in der Tat der erste gewesen (ohne damit etwas besonderes sagen zu wollen), der die Frage einer Veränderung der magnetischen Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen bei Durchsetzung von Materie (Gasen, Metallschichten) gestellt und in einwandfreien, reinen Versuchen bearbeitet

1) E. Warburg, Zeitschr. f. Phys. 35. S. 177. 1925.

hat (1894).[1]) Die Beobachtungen, bei welchen die Lagen der das Strahlende bezeichnenden Phosphoreszenzflecke in einer Reihe verschiedener Fälle an Millimeterskalen abgelesen wurden, zeigten mir, „daß die Größe der magnetischen Ablenkung überhaupt nicht beeinflußt wird durch das Medium in welchem die Strahlen beobachtet werden; daß vielmehr die Ablenkbarkeit einer und derselben Art von Kathodenstrahlen stets unveränderlich die gleiche bleibt, in allen Gasen, bei allen Drucken, bei jeder Intensität der Strahlen und auch dann, wenn dieselben eine vorgeschobene Metallwand zu durchsetzen hatten; daß dagegen bei verschiedenen Gasdrucken Kathodenstrahlen verschiedener Art erzeugt werden, welchen Ablenkbarkeit in verschiedenem Grade zukommt.“[2]) — Die Ablenkungen betrugen bei den Versuchen, wo die meiste Materie in den Strahlweg geschaltet war (Al-Blatt) und die der Auswertung zu Geschwindigkeitsverlust nach späterer Kenntnis von der Natur der Strahlen zugänglich sind, „10 mm ($\pm$ 0,5 mm).“[3])

1) P. Lenard, „Über die magnetische Ablenkung der Kathodenstr.“ Ann. d. Phys. u. Chem. 52. S. 23—33. 1894. Es ist dort auch die Bedeutung der Ablenkung als Geschwindigkeitsmaß für den Fall, daß Kathodenstrahlen bewegte negativ geladene Teilchen sein sollten, ausdrücklich hervorgehoben.

2) P. Lenard, a. a. O., S. 24. Wenn oberflächliche Leser falsche Angaben über Veröffentlichungen machen, die sie zitieren, wie das dieser meiner Arbeit widerfahren ist, so kann man dafür den gefälschten Verfasser, der, wenn er ehrlich ist, eine Abweichung von der Wahrheit nur übel empfinden muß, nicht auch noch verantwortlich machen, wie das Hr. Warburg a. a. O. tun will. Es hieße das Billigkeit auf den Kopf stellen. Was veröffentlicht ist, liegt dem wirklich Wißbegierigen auch jederzeit in den Büchereien vor. Nicht nur von diesem Gesichtspunkt aus, sondern auch aus Achtung vor wissenschaftlichen Zeitschriften habe ich es andauernd unterlassen, falsche Zitierungen oder Auslegungen meiner Arbeiten in allen 40 Jahren sofort öffentlich festzustellen. Ich habe aus gleichem Grunde auch niemals förmliche Prioritätsansprüche erhoben, auch nicht wo es ganz naheliegend gewesen wäre. Da nun aber, wenn man Hrn. Warburgs Ansicht folgt, der Sachverhalt umgedreht sich findet, so sei es mir gestattet im oben weiter folgenden einiges ausdrücklich richtigzustellen, was auch Hr. Warburg bei Benutzung meiner Arbeiten nicht zutreffend angibt, zumal er auch sein eigenes Irregehen gegen mich zu wenden sucht.

3) P. Lenard, a. a. O. S. 27. Die Fehlergrenze $\pm$ 0,5 mm ist dort ausdrücklich angegeben.

Da eine Geschwindigkeitsänderung der Änderung der magnetischen Ablenkung, also einer Änderung jener 10 mm ± 0,5 mm proportional ist, war, nach heutigen Anforderungen (und Möglichkeiten) beurteilt, eine sehr geringe Genauigkeit erreicht, die die Möglichkeit einer gewissen, nicht ganz kleinen Geschwindigkeitsänderung offen ließ. Dennoch war die angegebene Feststellung ein bedeutsames Ergebnis. Denn es war damals die Hypothese von der strahlenden Materie, worunter man gewöhnlich negativ geladene Moleküle sich vorstellte, noch nicht allseitig aufgegeben worden[1]), und für geschleuderte Moleküle waren in den Gasen und in Aluminium sehr grobe, stark merkbare Geschwindigkeitsverluste zu erwarten gewesen. Es war somit die Einsicht in die Natur der Strahlen durch die Beobachtungen um einen Schritt weiter gediehen, und in dieser Absicht waren die Versuche ausgesprochenermaßen auch unternommen; sie wollten einen Beitrag zu damals wichtigen Fragen der Naturforschung liefern und haben das auch getan. Jedoch, reine und quantitative Versuche können auch weitergehender Verwertung viel später noch zugänglich sein; sie werden durch inzwischen gewonnene, neue Einsichten nicht entwertet, da sie Naturfeststellungen bedeuten, sondern sie bleiben stets zu neuen Schlüssen bereit. Ich konnte mir daher erlauben, 24 Jahre später diejenige Geschwindigkeitsänderung in der benutzten 0,005 mm dicken Aluminiumschicht aus den Angaben der alten Veröffentlichung zu berechnen, die, wenn sie vorhanden gewesen wäre, meinen damaligen Messungen durchaus nicht hätte entgehen können. Da die gemessenen Ablenkungen (10 ± 0,5) mm waren, ist die gesuchte Änderung der Ablenkung, d.i. die Differenz zweier solcher Ablenkungen (10 ± 0,5) mm − (10 ± 0,5) mm = (0 ± 1,0) mm, d. h. es hätte eine Änderung der Ablenkung von ± 10 Proz. dagewesen sein können, ohne bemerkt zu werden, aber keine von Null noch mehr abweichende. Dies ist gar nicht willkürlich gerechnet, wie Hr. Warburg meint, sondern es ist das Ergebnis einer ganz gewöhnlichen Subtraktion mit richtiger Berücksichtigung der Bedeutung des Zeichens ± bei An-

1) Vgl. die Einleitung zur zitierten Abhandlung, Annalen 52, S. 33; auch „Über Kathodenstrahlen" Nobelvortrag, 2. Aufl. Ver. wiss. Verl. Berlin 1920. S. 25 und 76.

gaben der Grenzen möglicher Fehler, und eine solche Angabe waren in der Tat jene ± 0,5 mm in der unsprünglichen Veröffentlichung.

Wer meine Rechnung „einigermaßen willkürlich" nennt, hat noch nicht begriffen, wozu die Rechnung dienen sollte: Nämlich zur Ermittlung derjenigen Geschwindigkeitsänderung unterhalb (und sicher nicht oberhalb) welcher die wirkliche Geschwindigkeitsänderung su suchen ist. Diese Angabe war ernstlich erforderlich gewesen, als ich in den Jahren 1915—17 die gesamte Literatur über Kathodenstrahlen bearbeitete.[1])

1) „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten", erschienen 1918, Neuherausgabe 1925 (Verlag Winter, Heidelberg); im folgenden mit „Qu. ü. K." bezeichnet. Man sehe dort (S. 54, Note 125) auch die ganz eingehend mitgeteilte Überlegung zu obigem. Obgleich Hr. Warburg seine Kritik hauptsächlich gegen dieses Werk richtet, scheint er es nicht zu kennen, einige herausgerissene Sätze ausgenommen. Gegenüber den starken Entstellungen des Inhalts dieses Werkes, welche Hr. Warburg seinen Lesern bietet, muß ich Zweifelnde bitten, die hier auch weiter noch anzugebenden Stellen nachzulesen. Sie werden beispielsweise auch finden, daß meine alten Messungen über magnetische Ablenkbarkeit überall ganz ausdrücklich nur für einen „Grenzwert" des Geschwindigkeitsverlustes herangezogen sind, und mit einem Grenzwert-Zeichen (Grenzlinie mit Pfeilspitze) sind sie auch in die graphische Darstellung Taf. I dort eingetragen. Daß dort die einzelnen Angaben in zeitlicher Reihenfolge mit Jahreszahlen angeführt wurden, dies ergab sich aus der Unmöglichkeit richtiger Beurteilung von Ergebnissen ohne Berücksichtigung der Entstehungszeit; die Meßgenauigkeit schreitet bekanntlich stetig vor. Ich bin übrigens bei der Einhaltung der Reihenfolge von Datierungen stets peinlich verfahren, doch konnten der Absicht des Werkes entsprechend in demselben nur Veröffentlichungen berücksichtigt werden, die zu kritischer und quantitativer Verwertung Handhabe boten. Maßgebend war dann ihr Eingangsdatum bei einer Schriftleitung (bzw. Fakultät, Akademie) gewesen. Man findet im Sachverzeichnis von „Qu. ü. K." eine Anzahl von Gruppen solcher nach Datierung geordneter Veröffentlichungen in übersichtlicher Weise zusammengestellt (z. B. über Grenzdickenmessungen, Sekundärstrahlungsmessungen usw.), und eben infolge der Gewissenhaftigkeit der Auswahl und Anordnung kann auch der ernste Historiker daraus Nutzen ziehen. Insofern er die praktische Brauchbarkeit als wesentlichen Teil eines Fortschrittes ansieht, findet er die in späteren Zeiten immer schwerer zu sammelnde (von ihm natürlich selbst einzusehende) wesentliche Literatur vollständig zusammengestellt (ein einzelnes Übersehen ausgenommen, worüber eine nachfolgende Mitteilung handelt). Eine rein historische, von allgemeinen Gesichtspunkten ausgehende Darstellung eines Teiles der Entwicklung der

Denn es fehlten in der betreffenden Geschwindigkeitsgegend (um $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit) damals noch immer einwandfreie Angaben über die Größen der Geschwindigkeitsverluste[1]), und es mußte außerdem darauf ankommen, *sämtliche* und vor allem alle einwandfreie, aus reinen Versuchen gesammelte Erfahrung heranzuziehen. Daß meine damals über 20 Jahre alten Versuche hierbei noch dienen konnten, dies dürfte man ruhig erfreulich finden (statt es zu bemängeln). Jedenfalls war es aber notwendig sie heranzuziehen, wenn man möglichst sicher wissen wollte, wie es mit den Geschwindigkeitsverlusten in der besagten Geschwindigkeitsgegend quantitativ steht. Es ist klar, daß ein ernst zu nehmender, d. i. aus reinen Versuchen erhaltener Grenzwert sogar viel mehr wert ist als noch so viele in mehr oder weniger unreinen, nicht genügend reduzierbaren Messungen „wirklich beobachtete" Werte.[2]) Die so, durch Heranziehung sämtlicher Erfahrung, erhaltene Kurve („Qu. ü. K.", Taf. I), welche die Verluste als Funktion der Geschwindigkeit angibt, hat brauchbare Schlüsse (besonders über die Energieverhältnisse der Kathodenstrahlen) erlaubt[3]), und sie kann auch heute noch fast unverändert gelten (vgl. 3).

2. Zur Zeit meiner im Vorhergehenden betrachteten Messungen über Ablenkbarkeitsänderung der Kathodenstrahlen war die Natur dieser Strahlen erst noch in Aufklärung begriffen. Vier Jahre später, 1898, war die Überzeugung begründet[4]), daß die Strahlen mit bestimmter Geschwindigkeit bewegte, negative Elementarquanten der Elektrizität seien.

Kenntnis von den Kathodenstrahlen habe ich an anderer Stelle gegeben (Nobelvortrag „Über Kathodenstrahlen", 2. Aufl., Ver. wiss. Verl., Berlin 1920).

1) Die vorhandenen Angaben widersprachen einander teilweise sogar fast in der Größenordnung der Verluste; die Belege finden sich eingehend in „Qu. ü. K." S. 49—57. Als Beispiel sei angeführt, daß das Verlustmaß dv/dx betragen hätte: nach Leithäuser bei $v = 0{,}26$ 0,002; nach Whiddington bei $v = 0{,}29$ 0,009. Also starker Widerspruch, da sonst Abnahme (nicht starke Zunahme) der Verluste bei steigender Geschwindigkeit beobachtet war. Man sehe dazu die stark zerstreute Lage der einzelnen Beobachtungspunkte in Taf. I Qu. ü. K.

2) Vgl. hierzu über „Reine Versuche" P. Lenard, Nobelvortrag 2. Aufl., S. 70.

3) Vgl. „Qu. ü. K.", S. 165 u. ff.

4) Vgl. das Historische hierzu a. a. O. (Nobelvortrag), S. 97.

Hiernach erhielt das Suchen nach Veränderung der magnetischen Ablenkbarkeit der Strahlen in der Materie neue Bedeutung und es wurde dementsprechend an mehreren Stellen wieder aufgenommen, wobei man allerdings meist wenig auf reine Durchführung bedacht war. Einen ersten positiven Erfolg zeigten die Beobachtungen von E. Gehrcke an „reflektierten" Strahlen[1]) insofern, als diese an Pt und Mg in verschiedener Weise verzögert erschienen, welcher Unterschied durch Störungen nicht erklärbar wäre und also Zeichen einer Geschwindigkeitsbeeinflussung durch den Stoff des „Reflektors" ist. Dann folgten Hrn. Leithäusers Messungen an Strahlen, die durch Metallblätter gegangen waren[2]) mit positiven, quantitativ allerdings erst nach eingehender Kritik[3]) und nur im Sinne von Grenzwerten[4]) brauchbar gewordenen Ergebnissen. —

Alle diese Beobachtungen beziehen sich auf Strahlen mittlerer Geschwindigkeit. Bei langsamsten Elektronen (4 Volt und 8 Volt) habe ich zuerst bei Gelegenheit meiner Absorptionsmessungen sehr starke und uneinheitliche Geschwindigkeitsverluste nachweisen können.[5]) Bei etwas größeren

---

1) E. Gehrcke, Berl. Akad. 18. April 1901, S. 461; Dissertat. Berlin 1901; Ann. d. Phys. 8. S. 81. 1902. Dort auch Zitate zweier vorhergegangener Veröffentlichungen zur Frage der Geschwindigkeitsänderung mit nicht entscheidenden Ergebnissen (E. Merrit 1898, W. Cady 1900). Daß die „Reflexion" keine bloße Oberflächenerscheinung ist wurde erst später nachgewiesen (vgl. „Qu. ü. K.", S. 194—197).

2) E. Leithäuser, Dissertation Berlin, 31. Juli 1903; Ann. d. Phys. 15. S. 299. 1904; vorläufige Mitteilung von E. Warburg in der Berl. Akad. 1902. S. 267.

3) Vgl. diese in „Qu. ü. K.", S. 20—22, 26, 55. Hr. Warburg nennt einen Hauptteil dieser Kritik „unbegründet". Wollte man Hrn. Warburg folgen, so würde man in jene oben erwähnte, schon so zutreffend beseitigte vollständige Unsicherheit über die Größe der Geschwindigkeitsverluste wieder zurückfallen (vgl. Fußnote 2 auf S. 5, und Absatz 3); auch andere quantitative Kenntnis über die Kathodenstrahlen würde wieder in die ungeklärten Widersprüche kommen, die vor 1918 so hinderlich waren (vgl. „Qu. ü. K.", S. 18—34). Ich gehe daher im oben weiter folgenden (3) noch besonders hierauf ein.

4) Hrn. Leithäusers Beobachtungspunkte geben, entsprechend der erwähnten Kritik, untere Grenzwerte der Geschwindigkeitsverluste; sie liegen bei den größten Geschwindigkeiten viel zu niedrig (vgl. „Qü. ü. K.", Taf. I).

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 727. 30. Juli 1903.

Geschwindigkeiten (1600 Volt) zeigten sich zuerst bei Hrn. Bestelmeyers e/m-Bestimmung Erscheinungen von Geschwindigkeitsverlust.[1])

Für größte Geschwindigkeiten wurden Verluste zuerst von Hrn. W. Wilson festgestellt.[2]) Es sind dies zugleich auch die ersten reinen und ganz eingehenden Geschwindigkeitsverlustmessungen überhaupt (1911), wobei allerdings zu bemerken ist, daß die für größte Geschwindigkeiten benutzbaren radioaktiven Strahlenquellen sehr viel leichter reine, von ungewollten elektrischen Kräften nicht gestörte Versuche gestatten, als die Entladungsröhren.

3. Hiermit konnte das Statthaben von Geschwindigkeitsverlusten in allen Geschwindigkeitsgebieten als festgestellt gelten. Gesicherte quantitative Kenntnis ergab sich aber erst nach kritischem Studium auch der weiterhin bis 1918 hinzugekommenen Messungen[3]), nach Einführung einer scharfen Definition des Verlustmaßes[4]) und bei Vergleichung mit aller übrigen Erfahrung an Kathodenstrahlen (Sekundärstrahlung, Energieverhältnisse, Diffusion[5]), wie es in „Qu. ü. K." durchgeführt ist. Man erkennt das Zutreffen dieser Behauptung am besten bei Einsicht der sehr zerstreuten Lage der vielen Beobachtungspunkte, verglichen mit der Kurve Taf. I dort. Diese Kurve, welche das scharf definierte Verlustmaß als Funktion der Geschwindigkeit angibt, ist dann durch die seither hinzugekommenen teilweise schon sehr verfeinerten Messungen[6]) auch so gut bestätigt worden, als zu erwarten war.[7])

Da Hr. Warburg besonders gegen diese meine zusammenfassende Kenntnisdarstellung in „Qu. ü. K." in leicht irre-

---

1) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 35. S. 92ff. 1911.

2) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. 84. S. 141. 1911.

3) Baxmann 1911, v. Baeyer 1912, Whiddington 1912, Danysz 1913; vgl. „Qu. ü. K.", S. 50—56.

4) „Qu. ü. K.", S. 49.

5) Vgl. dazu „Qu. ü. K.", besonders S. 40 und 41.

6) O. Eisenhut, Diss. Heidelberg 1921; vgl. auch A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 435. 1924; H. M. Terrill, Phys. Rev. 22. S. 101. 1923; A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925; O. Klemperer, Zeitschr. f. Phys. 34. S. 532. 1925. Diese Messungen weisen der Kurve einen im Verhältnis zu früherer Unsicherheit nur sehr wenig veränderten Lauf zu.

7) Über die Erwartung vgl. „Qu. ü. K.", S. 41 und 42.

führender Weise sich wendet, sei hier noch das Folgende bemerkt:

Hr. Warburg beanstandet meine Kritik der „im Berliner physikalischen Institut in den Jahren 1901—1904 ausgeführten Untersuchungen über Kathodenstrahlen"; er nennt sie „unbegründet". Man kann aber die Begründung in „Qu. ü. K." jederzeit nachlesen[1]) und sie ist sogar sehr ausführlich. Sie geht einerseits im einzelnen auf die Verfahrungsweisen bei den Versuchen ein und weist deren leicht auffindbare Mängel als einflußreich nach[2]); andrerseits hebt sie auch die starken Unstimmigkeiten in den Ergebnissen, gegenüber einwandfreien oder besser durchgeführten Messungen, hervor und zeigt sie als offenbare Folgen der ersichtlich gemachten Mängel.[3]) Dadurch war Klarheit geschaffen, wo früher Unsicherheit herrschte; gesichertes Wissen war gefördert worden und eben dazu war die Kritik notwendig. Wen das so wenig interessiert, wie allem Anschein nach Hrn. Warburg, der auf alles dies nicht eingeht, wodurch eben *seine* Beanstandung unbegründet wird[4]), dem kommt es überhaupt nicht auf die Sache

---

1) „Qu. ü. K.", S. 20, 21, mit den zugehörigen Fußnoten; S. 22, 26 mit Note 46; außerdem an mehreren anderen, mittels des Autorenregisters leicht auffindbaren Stellen.

2) Vgl. die w. u. (4) genannten drei Beispiele.

3) Dies ist nicht nur in betreff der Geschwindigkeitsverluste durchgeführt, sondern ganz allgemein, durch alle 7 Abschnitte des „Speziellen Teils" von „Qu. ü. K.", wodurch auch ersichtlich ist, daß die Kritik nicht etwa den Arbeiten eines bestimmten Institutes galt.

4) Unbegründet, nämlich ohne weiteres hingestellt, war auch schon Hrn. Warburgs 14 Jahre vor Erscheinen von „Qu. ü. K." ausgesprochene, dann öfter wiederholte Verdächtigung des (von mir mehrfach benutzten) Induktoriums zur Erzeugung (ganz genügend) homogener Kathodenstrahlen (Zitate vgl. in „Qu. ü. K.", S. 20). Man vgl. dazu „Qu. ü. K.", S. 24. Es war dabei statt vorsichtiger Benutzungsweise des Induktoriums ungeschickte Benutzung vorausgesetzt worden. Heute ist durch die gute Übereinstimmung der mit dem Induktorium (an der Aluminium-Fensterröhre) ausgeführten Messungen verschiedener Art mit sonstiger Kenntnis längst erwiesen (vgl. z. B. „Qu. ü. K.", S. 86, Note 220 und Taf. III), daß das Induktorium zu den erfolgreichsten, reinsten und in allerletzter Zeit, mit Ausbau der schon von Anfang eingeführten Benutzungsmaßregeln (vgl. „Qu. ü. K.", S. 86, Note 219) sogar auch zu den feinst durchgeführten quantitativen Untersuchungen über Kathodenstrahlen festbestimmter Geschwindigkeit gedient hat (vgl. besonders A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 211. 1925).

an.[1]) Mir dagegen war es vor allem um Förderung der Sachkenntnis zu tun gewesen, sonst wäre mir öffentliche Kritik ganz fern gelegen; ich habe sie in „Qu. ü. K." überhaupt erst unternommen als die verwirrenden Mängel[2]) schon fast 10 Jahre hindurch zu merken waren, als sie meiner eigenen Arbeit und der meiner Umgebung[3]) unangenehm hinderlich geworden waren und als Abhilfe von anderer Seite doch fortdauernd ausgeblieben war.

4. Die Influenzmaschine zur Kathodenstrahlerzeugung betreffend weist Hr. Warburg auf eine vermeintliche Ablehnung dieser Spannungsquelle meinerseits hin. Ich habe mich jedoch nicht mit der Ablehnung von Apparaten befasst[4]); wohl aber war ich genötigt, um der Heraussuchung und künftigen Sicherung einwandfreier Messungen willen mit *demjenigen*, zu sorglosem *Gebrauch* der Influenzmaschine mich zu befassen, der unter anderen die viel zu niedrig ausgefallenen Geschwindigkeitsmessungen zur Folge hatte (3 Beispiele w. u.), und ich habe dies mit aller wünschenswerten Gründlichkeit getan.[5]) —

---

1) Oder er ist zufrieden mit zwei ganz verschiedenen Aussagen über Dasselbe, die doch beide richtig sein sollen, obgleich sie einander widersprechen (wie „spezielle" und „allgemeine" Relativitäts„theorie"). Wann wird man bemerken, daß diese schon fast herrschend gewordene Geistesrichtung das Ende gediegener Naturforschung bedeutet?

2) Wer dieser nun schon länger zurückliegenden Mängel sich nicht erinnert, mag ihre Charakterisierung in Beispielen in „Qu. ü. K." nachlesen: Über Absorptionsangaben S. 98 (vorletzter Absatz); über Geschwindigkeitsverlustangaben S. 50 (erster Absatz) und S. 53 (Note 121); über den üblich gewesenen Gebrauch undefinierter Begriffe, wodurch Zahlenangaben überhaupt wertlos wurden, S. 15 (Note 6).

3) Vgl. die Tätigkeitsberichte des Radiolog. Instituts (Zitate in „Qu. ü. K.", S. 13).

4) Man lese die betreffenden Ausführungen in „Qu. ü. K.", S. 20—28.

5) Man vgl. auch die hauptsächlich der Aufklärung halber unternommenen Experimentaluntersuchungen von O. Devik (Ann. d. Phys. 45. S. 941. 1914; dazu „Qu. ü. K.", S. 21, 23, 195) und O. Eisenhut (Diss. Heidelberg 1921; auch A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 435. 1924, dazu „Qu. ü. K.", Neuherausgabe 1925, S. X, XI), die allerdings auch noch Anderes förderten. Die erstere Arbeit weist besonders nach, daß elektrische Schwingungen die Ursache der Messungsfälschungen sind. Die zweite zeigt dies auch sogar noch durch Wiederholung eines Teils der Leithäuserschen Versuche; sie zeigt außerdem, daß die Störungen bei Anwendung von Glühelektroden leicht ganz fern zu halten sind.

Wer Interesse an Sachkenntnis hat wird das immer nur begrüßen. Das Wesentliche, für künftige Anwendung der Influenzmaschine mit gewöhnlicher Entladungsröhre nützliche Ergebnis ist dieses, daß mindestens bei Strahlgeschwindigkeiten über 0,2 Lichtg. eine gewisse, in den zuletzt zitierten Arbeiten eingehend erörterte Vorsicht gegenüber Schwingungsvorgängen im Leitersystem nötig ist (die nicht beachtet worden war, da man die Influenzmaschine ebenso *ohne weiteres* für einwandfrei hielt, wie das Induktorium ohne weiteres für untauglich erklärt worden war).[1]) Die Geschwindigkeitsgrenze 0,2 Lichtg. kann dabei natürlich nicht für alle Fälle gelten; doch ist nach dem aufgedeckten Ursprung der Störungen einzusehen, daß dieselben stets um so weniger zu befürchten sind, je kleiner die Spannungen sind, mit denen man arbeitet.[2]) Es ist daher gar nichts Neues, und nimmt sich nur sonderbar aus, wenn jemand hervorhebt auch einmal ohne Störungen mit der Influenzmaschine gearbeitet zu haben, worauf Hr. Warburg Gewicht legt. Jeder Experimentator weiß, daß es weniger auf die Apparate ankommt, die man benutzt, als vielmehr auf die Beachtung dessen, was bei der Benutzung vor sich geht, und die Versäumnis des letzteren in gewissen Fällen ist der springende Punkt.

Folgendes sind zur besonderen Verdeutlichung 3 an den unten angegebenen Stellen gut nachgewiesene Beispiele wesentlich zu gering gemessener Strahlgeschwindigkeiten, offenbar infolge der nachgewiesenermaßen bei höheren Spannungen leicht auftretenden Schwingungen, derer Scheitelspannung die Entladung bewirkt (wie beim Induktorium), während die Meßinstrumente nur die (für konstant gehaltene) geringere, mittlere Spannung der Influenzmaschinenleitung angeben: 1. bei Geschwindigkeitsverlustmessungen[3]); 2. bei Absorptionsmessungen[4]);

1) Vgl. „Qu. ü. K.“, S. 26 oben, wo auch Taf. I dort zitiert ist, aus der das starke Anwachsen der Störung über 0,2 Lichtg. unmittelbar deutlich ersichtlich ist (zu tiefe Lage der Punkte von Leithäuser; zugehörige Textstelle S. 55 dort).

2) Vgl. „Qu. ü. K.“, S. 21.

3) Man sehe „Qu. ü. K.“, Taf. I, Punkte von Leithäuser und vgl. dazu den Text S. 55 dort.

4) Man sehe „Qu. ü. K.“, S. 21 mit Note 25a und S. 98 (4. Absatz) (Absorptionsmessungen von Leithäuser).

3. bei Messungen von Rückdiffusion.[1]) Daß die Geschwindigkeit einheitlich sein kann (was beim Induktorium auch nahezu der Fall ist) hat damit nichts zu tun; sie war eben doch der Schwingungsstörungen halber falsch gemessen, und diese Störungen beeinflussen außerdem durch ihre Wellenkräfte auch sonst die Erscheinungen.[2])

5. Es sind noch die Abweichungen von den mittleren Geschwindigkeitsverlusten bei einheitlicher Anfangsgeschwindigkeit zu betrachten. Meine Angabe „die Geschwindigkeitsverluste in der Materie sind (bei Strahldurchgang in ursprünglicher Richtung) nahe einheitlich“[3]) wird von Hrn. Warburg ebenfalls als „unbegründet“ bezeichnet. Dies mißachtet aber Tatsachen[4]) und ist auch wohl nur wegen einer Hypothese oder Theorie (des Strahldurchgangs durch Metalle) geschehen, welche auf wesentlich und stets sehr starke Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste gegründet war.[5]) Ich hatte, in der Meinung, daß es vor allem auf Tatsachen ankomme, sämtliche bis 1918 bekannte, einwandfrei festgestellte hierhergehörige Tatsachen in „Qu. ü. K.“ zusammengestellt[6]), und daraus zunächst den Schluß gezogen (S. 27 dort), daß man „bei Strahldurchgang in ursprünglicher Richtung in erster Annäherung mit mittleren Geschwindigkeitsverlusten pro Wegeinheit, dv/dx, als Funktion der Geschwindigkeit rechnen darf“, wozu dann dv/dx noch ausdrücklich als „maximal vertretene“ Geschwindigkeitsänderung definiert wird, unter besonderem Hinweis auf die Nichteinheitlichkeit, aber auch auf

1) Man sehe „Qu. ü. K.“, S. 196 u. 197 (VII, B 2b mit Note 557) (Rückdiffusionsmessungen von Warburg und Williams).

2) Besonders Beschleunigung fast niemals fehlender Sekundärstrahlung kommt hier in Betracht (vgl. „Qu. ü. K.“, S. 22, 23).

3) Absatzüberschrift in „Qu. ü. K.“, S. 25.

4) Wer „Qu. ü. K.“ aufschlägt, wird sich über das „unbegründet“ auch nur wundern können; denn der Satz ist Überschrift längerer Ausführungen (S. 25—27), die nichts weiter enthalten, als eben die Begründung und zwar eine, die auch heute noch zutrifft. Was noch übrig bliebe, wäre lächerlicher Streit um das Wort „nahe“, dessen Bedeutung im einzelnen übrigens aus „Qu. ü. K.“ ebenfalls zu ersehen ist (vgl. w. u.).

5) Hr. Warburg zitiert selbst seine betreffende Abhandlung von 1904.

6) Einleitend an der angegebenen Stelle und weiter eingehend im besonderen Abschnitt über Geschwindigkeitsverluste S. 49—62.

die Zweckmäßigkeit von deren Beiseitesetzung, wenn eine umfassende, vereinfachte Behandlung des Gesamtgebietes aller Elektronengeschwindigkeiten in erster Annäherung erreicht werden soll.[1]) Das Letztere ist auch befriedigend gelungen. Die Rechnung mit mittleren (maximal vertretenen) Geschwindigkeitsverlusten hat sich als sehr brauchbare Grundlage gezeigt, besonders auch bei Beurteilung der Energieverhältnisse[2]), und sie ist auch erweiterungsfähig; man kann die Nichteinheitlichkeit, wo es nötig wäre, noch mit in Rechnung setzen.

Will man diese aus allgemeiner Erfahrung geschöpfte Grundlage zugunsten der von Hrn. Warburg berechneten speziellen Hypothese verlassen, so steht man wieder so ratlos, bestenfalls auf verwickelte Rechnungen angewiesen, einer — wenn auch nur angenäherten — quantitativen Beherrschung der Erscheinungen gegenüber, wie vor 30 Jahren. Man darf aber außerdem nicht vergessen, daß Hrn. Warburgs Rechnungen unreine Versuche zur Grundlage hatten und zwar einschließlich deren ganz besonders fragwürdiger quantitativer Einzelheiten.[3]) Die Rechnungen setzen zu große Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste voraus, als daß sie, außer vielleicht bei sehr langsamen Strahlen, eine brauchbare Annäherung an die Wirklichkeit bieten könnten.

---

1) Dies findet sich an hervorragender Stelle, am Eingang des Hauptabschnittes über Geschwindigkeitsverlust, mit noch weiteren zugehörigen Erläuterungen (S. 49 mit Note 100), und der Hinweis auf die Nichteinheitlichkeit, die allerdings nicht so stark sei als gewöhnlich angenommen, ist in einer Zusammenfassung noch wiederholt (S. 59, I. B 3). Der Extremfall allerlangsamster Elektronen, wo dv/dx definitionsgemäß seine Bedeutung verliert („Qu. ü. K.", S. 57, I. A. 4) ist an dort angegebenen Stellen gesondert behandelt (S. 68 und 185).

2) „Qu. ü. K.", S. 165—189.

3) Man sehe hierzu die eingehende Erörterung „Qu. ü. K." S. 26, Note 46 (vgl. auch Note 47). Die Berechnung von Geschwindigkeitsverteilungen mittels Kurven der Phosphoreszenzhelligkeit, deren Mängel durch Weglassung jedes Maßstabes und sogar des Nullpunktes der Koordinaten der Kurven verdeckt sind, hätte Hr. Warburg wohl ein „gänzlich unzulässiges Verfahren" nennen dürfen. Es kommen aber noch die Störungen durch die Wellenkräfte der Schwingungen hinzu, deren Vorhandensein durch das Nichtzutreffen der Hauptgeschwindigkeit verraten ist (vgl. 4); wie sehr groß diese Störungen sein können, ist an einem verwandten Fall gezeigt („Qu. ü. K.", S. 22).

Es sollte daher mein Hinweis in „Qu. ü. K." auf die „nahe Einheitlichkeit" der Geschwindigkeitsverluste in der Tat eine Ablehnung der grundsätzlichen und vollständigen Zurückführung des Absorptionsvorganges auf sehr uneinheitlichen Geschwindigkeitsverlust bedeuten, zugunsten der zunächst weiter zu prüfenden Vorstellung von der grundsätzlichen Verschiedenheit der beiden Vorgänge: Absorption und Geschwindigkeitsverlust. Diese letztere Vorstellung, bei welcher die Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste nur eine nebensächliche Rolle spielt, hat sich aber auch, mindestens als erste Annäherung bei kleinsten, wie mittleren und größten Geschwindigkeiten, gut bewährt[1]), indem die ihr entsprechende gesonderte Untersuchung der beiden Vorgänge quantitativ durchgeführt werden konnte; sie bildet auch wesentlichen Teil des von mir in guter erster Annäherung durchgeführten einfachen Systems der Beherrschung der verwickelten Elektronenbewegung in Materie.

Man hat aber auch ganz unmittelbaren Anlaß, die Uneinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste als nebensächlich besonders auch für die Absorption zu betrachten, wenn man z. B. sieht, daß Kathodenstrahlen von 0,52 Lichtg. (also von mittlerer, nicht etwa einen Extremfall bedeutender Geschwindigkeit), welche eine Al-Schicht von 0,0135 mm Dicke durchsetzt haben (wobei jedes durchgegangene Elektron mit mehr als 45000 Al-Atomen[2]) zusammengetroffen ist), doch keine nennenswerten Geschwindigkeitsverschiedenheiten, sondern nur einen sehr nahe einheitlichen Abfall der Geschwindigkeit von 0,52 auf 0,49 Lichtg. aufweisen[3]), während andererseits rund die Hälfte der Elektronen in der Schicht bleibt (absorbiert ist), also gar keine in Strahlrichtung geordnete Geschwindigkeit mehr übrig hat. Dies macht unmittelbar deutlich, daß die

1) Vgl. dazu im einzelnen auch meine folgende Mitteilung über Sekundärstrahlung und Absorption in diesen Annalen.

2) Soviele Atome lägen auf dem kürzesten Weg durch die Schicht.

3) Das Beispiel findet sich eingehend durchgeführt, mit guten Abbildungen bei A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925 (vgl. Taf. III, Abb. 4 dort); aber auch meine alten Untersuchungen von 1894 hatten schon das, worauf es in der Hauptsache hier ankommt, aufs Deutlichste gezeigt (vgl. „Qu. ü. K.", S. 25); ebenso A. Becker, Heidelberg Akad. 1917, A 13, was aber offenbar alles nicht gesehen werden will.

nur so wenig verlangsamte eine Hälfte der Strahlelektronen einer ganz andern Art von Wechselwirkung mit den Al-Atomen unterworfen gewesen sein muß (Geschwindigkeitsverlust) als die andere Hälfte, die alle geordnete Geschwindigkeit verloren hat (Absorption), während zwischenliegende Wirkungen (Austrittsgeschwindigkeiten wesentlich unterhalb 0,49 Lichtg. ergebend) überhaupt kaum merklich werden. In Voltmaß wäre der angegebene Geschwindigkeitsverlust von 0,52 auf 0,45 Lichtg. etwa 12000 Volt, so daß auf jedes einzelne Zusammentreffen mit einem Atom weniger als 0,27 Volt Geschwindigkeitsverlust kämen. Da man weiß, daß der Energieaustausch mit den Atomen in so kleinen Stufen nicht stattfindet[1]), ist zu schließen, daß viele Atomdurchquerungen ganz ohne Geschwindigkeitsverlust stattgefunden haben.[2])

Die Uneinheitlichkeit der Verluste, welche man beobachtet, ist als Folge der für die verschiedenen Elektronen des Strahls nicht ganz gleichen Zahl der wirksamen Durchquerungen anzusehen, wegen Umwegverschiedenheiten im Medium; die Verschiedenheiten der Einzeldurchquerungen müssen im Endergebnis wegen der großen Anzahl wohl ganz herausfallen.[3]) Daraus ist auch verständlich, daß die Uneinheitlichkeit bei den kleineren Geschwindigkeiten größer ist, weil die Elektronenbahnen gekrümmter und daher die Umwegverschiedenheiten größer werden.

Daß die Nichteinheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste, sobald sie überhaupt merklich wird, Einseitigkeit erkennen läßt — Überwiegen der Abweichungen von der maximal vertretenen Geschwindigkeit nach der Seite der geringeren Geschwindigkeiten hin —, dies ist die Folge davon, daß die über Mittel verlangsamten Elektronen größeren weiteren Geschwindigkeitsverlusten ausgesetzt sind, weil die Verluste in gleichen Schichtdicken, dv/dx, mit sinkender Geschwindigkeit ansteigen. Uneinheitlichkeit und Einseitigkeit treten dementsprechend

1) Die mittlere Stufe ist bei 0,5 Lichtg. etwa 14 Volt (schätzungsweise in Luft), vgl. „Qu. ü. K.“, S. 186 und Tab. 13.

2) Dies ist bereits eingehend untersucht in „Qu. ü. K.“ (S. 183). Bei sinkender Geschwindigkeit werden mehr Durchquerungen wirksam; daher (und wegen des steigenden Umwegfaktors) die steigenden Geschwindigkeitsverluste dv/dx.

3) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 49 (Note 100).

stets mit gesteigerter Schichtdicke in zunehmendem Maße hervor.[1]) Auch ist einzusehen, daß diese Erscheinungen am meisten bei den kleinsten Geschwindigkeiten hervortreten müssen, weil gegen diese hin dv/dx als Funktion der Geschwindigkeit in besonders stark zunehmendem Maße ansteigt.[2])

Es sind somit auch die Uneinheitlichkeiten der Geschwindigkeitsverluste, dv/dx, als Funktion der Geschwindigkeit vollkommen verständlich, soweit sie überhaupt beobachtet sind, wodurch es nur wieder gerechtfertigt sich zeigt, von vornherein auf die maximal vertretenen Verluste das Hauptaugenmerk gerichtet zu haben. Die Zusammenfassung der bisherigen Kenntnis von der Uneinheitlichkeit der Verluste in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, läßt sich aus Beobachtungen an Al-Schichten, die jeweils 4 bis 6 Proz. der Lineargeschwindigkeit vernichten[3]), ungefähr wie folgt darstellen: Es ist „nahe einheitlich" für alle großen Geschwindigkeiten (etwa von 0,6 Lichtg. aufwärts) als „so gut wie ganz einheitlich" zu deuten[4]), für mittlere Geschwindigkeiten (etwa 0,3 bis 0,6 Lichtg.) als „sehr auffallend nahe einheitlich"[5]), für geringere Geschwindigkeiten (etwa 0,15 Lichtg. bis 0,3 Lichtg.) als „immerhin soweit einheitlich, daß eine maximal vertretene Geschwindigkeit gut hervortritt."[6]) Unterhalb 0,15 Lichtg. sind die Geschwindigkeitsverluste noch nicht gut ver-

---

1) Man sieht dies für mittlere Geschwindigkeiten bei A. Becker, Ann. d. Phys. 78. Taf. III, 1925, für kleinere Geschwindigkeiten bei O. Klemperer, Z. f. Phys. 34. Abb. 4. S. 542. 1925.

2) Vgl. die Kurvendarstellung Taf. I in „Qu. ü. K.".

3) Es waren dies jeweils die dicksten Schichten, welche bei den sogleich zu nennenden Verlustmessungen in den verschiedenen Geschwindigkeitsgebieten benutzt wurden, ausgenommen bei O. Klemperer, wo auch Schichten vorkommen, die bis über 20 Proz. maximal vertretenen Verlust geben, mit dementsprechend sehr verstärkter Uneinheitlichkeit.

4) Messungen von Danysz und v. Baeyer („Qu. ü. K" S. 26, Note 47).

5) Meine alten Beobachtungen mit guten Abbildungen („Qu. ü. K." S. 25); v. Baeyer („Qu. ü. K." S. 26, Note 47); A. Becker („Qu. ü. K." S. 27, Note 48 und neuerdings Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925, mit ganz besonders deutlichen Abbildungen).

6) O. Klemperer, Z. f. Phys. 34. S. 532. 1925, mit Abbildungen.

folgt[1]), und für allerkleinste Geschwindigkeiten verliert das Verlustmaß dv/dx, zu dessen Einführung die „nahe Einheitlichkeit" überhaupt ins Auge gefaßt worden war, seine Bedeutung.[2])

Ich denke nun nicht mehr auf ähnliche Herausforderungen einzugehen, wie die des Hrn. Warburg, sondern verweise für solche Fälle von vornherein auf meine, besonders Kathodenstrahlen betreffend sehr leicht zugänglichen, schon gedruckten Veröffentlichungen. Das Beispiel wird auch gezeigt haben, wie sehr nötig es für treffendes Urteil in historischer wie auch in sachlicher Beziehung ist, stets selbst Originalveröffentlichungen einzusehen.

Heidelberg, 15. März 1926.

---

1) Vgl. „Qu. ü. K." Taf. I und die Erläuterungen dazu S. 42.
2) „Qu. ü. K." S. 57.

(Eingegangen 10. April 1926)

2. *Über Sekundärstrahlung und Absorption von Kathodenstrahlen;* *von P. Lenard*

Im Gegensatz zur vorangegangenen Mitteilung[1]), welche Kennern von „Qu. ü. K."[2]) nichts Neues brachte, soll hier auf eine übersehene, anscheinend überhaupt wenig bekannt gewordenen Arbeit über Sekundärstrahlung[3]) hingewiesen und deren Einfluß auf die Kenntnis von der Elektronenbewegung in Materie kurz angegeben werden. Hieran knüpfen sich einige Bemerkungen über Absorption.[4])

A. Sekundärstrahlung

1. Hr. Johnson hat totale Sekundärstrahlung[5]) in Gasen gemessen und zwar absolut. Es war dies die erste jemals ausgeführte Messung dieser Art, während früher nur Vergleichsmessungen an verschiedenen Gasen ausgeführt worden waren.[6]) Durch die absolute Messung war zum erstenmal eine Vergleichung der totalen Sekundärstrahlung mit früher schon ge-

1) Ann. d. Phys. 80. S. 1. 1926.

2) Abkürzung für „Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten", Heidelberg b. Winter 1918, Neuherausgabe 1925.

3) J. B. Johnson, Phys. Rev. 10. S. 609. 1917. Diese Veröffentlichung wurde mir erst nach dem Erscheinen der Neuherausgabe von „Qu. ü. K." bekannt; sie war unter vielen wenig wesentlichen, während der Kriegszeit unzugänglich gebliebenen Veröffentlichungen übersehen worden.

4) Weiter für das Gesamtwissen von den Kathodenstrahlen durchgeführt findet sich die neue Erkenntnis an anderer Stelle (P. Lenard und Aug. Becker, Teil „Kathodenstrahlen" im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und Harms).

5) Totale Sekundärstrahlung ist (im Gegensatz zur differentialen Sekundärstrahlung) die gesamte, in unbegrenztem Medium von je 1 Primärelektron befreite Sekundärelektronenzahl (Trägerpaarzahl). Vgl. die Definitionen „Qu. ü. K." S. 141.

6) Zu den Vergleichsmessungen vgl. „Qu. ü. K." S. 448 u. f. (Noten 420 und 427).

messener differentialer Sekundärstrahlung[1]) möglich geworden unter Zuhilfenahme der ebenfalls gemessenen Absorption. Man kann aus den beiden letzteren die totale Sekundärstrahlung berechnen (s. w. u.), und es zeigte sich, daß die gemessene totale Sekundärstrahlung viel größer ist als die berechnete.

Es ist kaum zweifelhaft, daß die Deutung, welche bereits Hr. Johnson diesem Ergebnis gibt, richtig ist: Daß nämlich die primären Elektronen mehrmals Reflexionen an den Gasmolekülen erleiden, ehe ihre Geschwindigkeit zu gering für Sekundärstrahlungswirkung wird. Man hat dadurch den auch durch direktere Beobachtungen über Reflexion[2]) schon gestützten Nachweis dafür, daß *bei der unechten Absorption (echten Reflexion) bei Luft und anderen Gasen kein so schnelles Absinken der Elektronengeschwindigkeit* zu gastheoretischer Größenordnung stattfindet, als ich der Einfachheit halber früher angenommen hatte.[3]) Nur in — allerdings wichtigen — Einzelheiten der Deutung weiche ich vom Verfasser ab, und es soll auch dies im folgenden näher erläutert werden.

2. Die erwähnte Berechnung der totalen Sekundärstrahlung S aus der differentialen s erfolgt in unmittelbar aus den Definitionen der betreffenden Größen hervorgehenden Weise nach der Gleichung[4])

$$S = \frac{1}{J_0}\int_0^\infty J s\, dx \tag{1}$$

oder, da nach dem Absorptionsgesetz

$$J = J_0 e^{-\alpha x} \tag{2}$$

$$S = \int_0^\infty s e^{-\alpha x} dx \tag{3}$$

wo sowohl s als auch der Absorptionskoeffizient α Funktion

---

1) Differentiale Sekundärstrahlung ist (im Gegensatz zur totalen) auf die Schichtdicke 1 des Mediums bezogen. Vgl. die Definitionen „Qu. ü. K." S. 141.

2) Vgl. „Qu. ü. K." S. 198 bis 201.

3) „Qu. ü. K." S. 74.

4) Vgl. „Qu. ü. K." S. 147 und auch bereits W. Kossel, Diss. Heidelb. 1911 u. Ann. d. Phys. 37. S. 393. 1912.

der Strahlgeschwindigkeit und damit (wegen der Geschwindigkeitsverluste) auch der durchlaufenen Schichtdicke x sind. Sieht man von den Geschwindigkeitsverlusten ab, so wird angenähert

$$S = \frac{s}{\alpha} \tag{4}$$

Nach dieser Gleichung hat Hr. Johnson seine gemessene totale Sekundärstrahlung, die wir mit S_0 bezeichnen wollen, mit den bereits früher grmessenen s und α verglichen; es zeigte sich

$$S_0 = n S \tag{5}$$

wo n je nach der Primärgeschwindigkeit v verschieden groß ist. Bei den sehr kleinen Geschwindigkeiten ($v = 0{,}02$ bis 0,04 Lichtg.), bei welchen Hrn. Johnsons Messungen allein ausgeführt sind, ist n von der Größenordnung 10. Die strenge Berechnung von S nach Gl. (3) ist bei diesen Geschwindigkeiten allerdings nur ganz roh ausführbar mangels genügender Daten für s und α als Funktionen von x, da für dv/dx für Luft in diesem Geschwindigkeitsgebiet nur indirekte Anhaltspunkte vorliegen.[1]) Bei der angegebenen Größe des Faktors n kann jedoch wohl nicht bezweifelt werden, daß jedenfalls $S_0 > S$ ist.

3. Neuerdings sind auch anderweitige Messungen von totaler Sekundärstrahlung in Luft von Hrn. Kulenkampff ausgeführt worden[2]), die auf die etwas höheren Primärgeschwindigkeiten $v = 0{,}15$ bis 0,28 Lichtg. sich beziehen und wobei n ebenfalls groß, mit steigender Primärgeschwindigkeit aber abnehmend sich zeigt. Diese letzteren Messungen gehen allerdings auf einem Umweg vor; sie dienen vor allem der Energiemessung von Hochfrequenzstrahlung, und sie messen von dieser Strahlung in Luft von 1 Atm. Druck erzeugte Trägerzahlen, welche mit Recht als Ergebnis der Sekundärstrahlung einer bis auf weiteres nach dem Lichtquant der Hochfrequenzstrahlung auf Menge und Geschwindigkeit zu berechnenden

1) Vgl. „Qu. ü. K." S. 148. Es sind deshalb dort, in der betr. Zahlentabelle IV S. 262 überhaupt nur von $v = 0{,}2$ an aufwärts großgedruckte Zahlen angegeben, unter $v = 0{,}05$ gar keine.

2) Kulenkampff, Ann. d. Phys. 79. S. 97. 1926.

Primärstrahlung betrachtet werden. Wir sehen von der Frage ab, ob auf dem Wege der hier eingeschalteten Energieumwandlungen nicht noch unbekannte Vorgänge liegen, wobei auch daran zu denken wäre, daß in dichten Gasen die Sekundärstrahlung vielleicht vermehrt ist, indem ein und dasselbe Luftmolekül wiederholte Energiezufuhren erfahren kann, die einzeln kein Elektron abgetrennt hätten.[1]) Man kann dann Hrn. Kulenkampffs Messungen als eine Anzeige dafür betrachten, daß auch bei etwas höheren Primärgeschwindigkeiten als in Hrn. Johnsons Versuchen noch $\delta_0 > \delta$ ist, wenn auch der die beiden Größen nach Gl. (5) verbindende Faktor n mit wachsender Geschwindigkeit der Einheit sich nähert.

4. Zur Deutung der Ungleichheit $\delta_0 > \delta$ kann nach Gl. (4) angenommen werden, daß s zu klein oder daß α zu groß eingesetzt sei.

Man scheint zu letzterer Annahme zu neigen; jedoch übersieht man dabei, daß α, der Absorptionskoeffizient, eine auf Grund des durch die Erfahrung gut festgelegten Exponentialgesetzes des Intensitätsabfalls Gl. (2) und einer festen Intensitätsdefinition scharf definierte Größe ist, die in verschiedenen Geschwindigkeitsgebieten, besonders auch in dem von Hrn. Johnson benutzten, sehr gut kontrollierten, ganz der Definition entsprechenden Messungen zugänglich war[2]), und daß dieser Absorptionskoeffizient nach seiner Definition eben die Bedeutung hat, nach welcher er zu Recht in Gl. (3) und in der Näherungsgleichung (4) steht, um mittels derselben die Gesamtzahl der von je einem Primärelektron in Freiheit gesetzten Sekundärelektronen zu geben, also eben die Größe, welche man als δ_0 gemessen hat.

Anders ist es mit s, der differentialen Sekundärstrahlung, wenn man deren Meßweise mit ihrer in Gl. (1), (3) oder (4) erforderlichen Bedeutung vergleicht unter der Annahme, daß Reflexionen der Primärelektronen ohne fast gänzlichen Ge-

1) Es erscheinen weitergehend variierte Messungen erforderlich, um hier sicherer zu entscheiden.

2) Vgl. die Definitionen, Meßweisen und Kontrollen in „Qu. ü. K." an den leicht auffindbaren Stellen, auch die noch folgenden Ausführungen unter B.

schwindigkeitsverlust an den Gasmolekülen stattfinden. Die differentiale Sekundärstrahlung wurde nämlich (ausgenommen bei den ganz großen Primärgeschwindigkeiten) stets in so *engen Räumen beziehlich bei so niederen Gasdrucken gemessen*[1]), daß das Primärelektron nach seiner ersten Reflexion an einem Gasmolekül von der weiteren Sekundärstrahlungswirkung im Gase ausgeschaltet war, indem es dann an Wände kam.[2]) Es ist also die gemessene differentiale Sekundärstrahlung s, sobald Reflexion (unechte Absorption) ohne fast vollständigen Geschwindigkeitsverlust wesentlich vorkommt, offenbar zu klein, um mit Gl. (1), (3) oder (4) diejenige totale Sekundärstrahlung S_0 zu geben, welche in praktisch unbegrenztem Gasraume, wie bei Hrn. Johnson oder Kulenkampff, gemessen wurde.

5. Man hätte demnach s in Gl. (1), (3) oder (4) durch eine differentiale Sekundärstrahlung zu ersetzen, die jedes Primärelektron ungehindert von Wänden, voll, auch *nach* unechter Absorption, sich auswirken läßt. Es sei dies die *volle* differentiale Sekundärstrahlung genannt und mit s_0 bezeichnet. Die Messung von s_0 könnte in genügend weitem Raume zwischen zwei einander parallel und senkrecht zum Primärstrahl gestellten, die zu untersuchende Schicht des Gases begrenzenden dünndrahtigen und weitmaschigen Drahtnetzen von großer Flächenausdehnung erfolgen. Die durch Reflexionen aus der Meßschicht in Nachbarschichten durch die Drahtnetze entweichenden Primärelektronen werden dabei in genügender Annäherung durch ebenso hinzukommende aus eben den Nachbarschichten ersetzt.[3])

Mit dieser vollen differentialen Sekundärstrahlung s_0 und dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten α gilt dann

(6) $$S_0 = \int_0^\infty s_0 \, e^{-\alpha x} \, dx$$

oder angenähert $$S_0 = s_0/\alpha$$

---

1) Man sehe Abb. 5 bei W. Kossel, Diss. Heidelberg 1911 und Ann. d. Phys. 37. S. 414. 1912.

2) Dies gilt auch für die, außer den Messungen von Kossel, hier in Betracht kommenden Messungen von Glasson, Phil. Mag. 22. S. 647. 1911.

3) Es soll später über solche Messungen berichtet werden.

6. Die bisher gemessene differentiale Sekundärstrahlung s, welche (zum Unterschied von der vollen s_0) *direkte* differentiale Sekundärstrahlung genannt sei, entbehrt aber durchaus nicht ihrer besonderen Bedeutung, da sie, ihrer Meßweise nach, eine wohldefinierte Größe ist. Sie bedeutet nämlich diejenige Sekundärmenge der Schichtdicke 1, welche von dem Primärelektron *in noch unabsorbiertem Zustande*, d. h. solange es seinem Bewegungszustande nach noch dem Strahle angehört, befreit wird.[1]) Es ist hierzu wieder an die wohldeffinierte Bedeutung von Absorption zu erinnern, worauf wir w. u. noch eingehen (*B*).

Ersichtlich ist, nach dem Gesagten, daß der Quotient $s_0/s = S_0/S = n$ ungefähr die Anzahl der Reflexionen angeben könnte, die das primäre Elektron an Mediumsmolekülen erleidet, bis seine Sekundärstrahlungswirkung aufhört. Nur ungefähr, oder vielleicht auch schlecht zutreffend, kann dieses u. a.[2]) aus zwei Gründen sein. Erstens wäre vorausgesetzt, daß die Absorption im Medium ausschließlich unecht, nicht auch teilweise echt ist, und zweitens finden bei der Sekundärstrahlungswirkung fortgesetzte Geschwindigkeitsverluste statt, so daß diese von der Geschwindigkeit abhängige Wirkung längs der Bahn des Elektrons nicht als konstant angesehen werden kann. Soweit die bisherige, noch mangelhafte Kenntnis von S_0 geht, ist n für kleine Primärgeschwindigkeiten von der Größenördnung 10^3), für große Primärgeschwindigkeiten aber kleiner werdend. Da die Anzahl der Reflexionen bis zum Absinken der Geschwindigkeit unter Trägerbildungsspannung bei

---

1) Die Bedeutung von s zur Aufklärung der Energieverhätnisse der Elektronenbewegung ist in „Qu. ü. K." (S. 171—176 u. 181—184) in Beispielen mit Zahlentabellen (Tabb. 13 u. 15 dort) dargelegt. Auch die nach Gl. (8) oder (4) berechenbare, *direkte* totale Sekundärstrahlung zu nennende Größe behält ihre besondere Bedeutung und Anwendbarkeit zu Schlüssen auf die Energieverhältnisse (vgl. „Qu. ü. K.", S. 176 bis 178 u. Tab. 14).

2) Genauer gerechnet, wäre die Anzahl der Reflexionen durch $n/2 + 1$ gegeben, wie wohl leicht einzusehen.

3) In der Bunsenflamme waren mehr als fünf aufeinanderfolgende Reflexionen der freien Elektronen nachweisbar („Qu. ü. K." Neuherausgabe S. XIV, XV.), was mit obigem stimmen würde, sofern Vergleich mit kaltem Gase zulässig ist.

großen Geschwindigkeiten größer, nicht kleiner, zu erwarten ist als bei kleinen, scheint dies anzuzeigen, daß die Absorption bei den größeren Geschwindigkeiten mehr echt, weniger unecht ist, was auch mit sonstiger Kenntnis, wonach Elektronenreflexion besondere Eigenschaft der kleineren Geschwindigkeiten ist, übereinstimmt.

7. Für den Zusammenhang von δ_0 mit der Primärgeschwindigkeit, welche in Volt gemessen mit P bezeichnet sei, gibt Hr. Johnson (a. a. O.) die Gleichung (für N_2 und sehr nahezu auch O_2)

$$\delta_0 = 0{,}0276\ (P - 12) \tag{7}$$

Dies würde bedeuten, daß für je 1 Volt/0,0276 = 36 Volt Überschuß von P über Trägerbildungsspannung (12 Volt) ein Sekundärelektron gebildet wird[1]), wobei aber zu beachten ist, daß Hrn. Johnsons Messungen nur bis $P = 200$ Volt ($v = 0{,}028$ Lichtg.) gehen und dort, wie im Original angegeben, eine mögliche Unsicherheit von 25 Proz. aufweisen. Auffallend gut stimmt mit diesen 36 Volt Hrn. Kulenkampffs entsprechende Angabe aus seinen ganz andersartigen, oben erläuterten Versuchen bei $P = 6000$ bis 22 000 Volt ($v = 0{,}15$ bis 0,28 Lichtg.), nämlich (35 ± 5) Volt. Dennoch wäre es erstaunlich, wenn Gl. (7) bis zu beliebig hohen Primärgeschwindigkeiten weiter gelten sollte. Denn die 35 oder 36 Volt sind nicht etwa als ganz für die Befreiung eines Sekundärelektrons verbraucht aufzufassen, sondern sie bedeuten nur, daß bei je 35 Volt gesamten Energieverlust des Primärelektrons im Mittel 1 Sekundärelektron erscheint. Der Energieverbrauch für dieses Elektron beträgt viel weniger als 35 Volt (die Geschwindigkeit des Sekundärelektrons ist bei nicht hohen Primärgeschwindigkeiten samt der Abtrennungsarbeit nicht entfernt so groß); der Rest geht auf andere Energieleistungen (Lichtstrahlung, Hochfrequenzstrahlung, Wärmeerzeugung), und es

1) Schon bei den ersten, jemals ausgeführten Messungen dieser Art, als zuerst die Grenzgeschwindigkeit (11 Volt) festgestellt wurde, fand sich dieses Ergebnis (Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 193. 1902): „Daß die von jedem einzelnen Quant erzeugte Trägerzahl proportional sei dem Geschwindigkeitsüberschuß (in Volt) des Quants über die Grenzgeschwindigkeit"; nur wurde damals nicht absolut gemessen.

ist nicht genügend bekannt, in welchem Verhältnis die verschiedenen Energieleistungen je nach der Primärgeschwindigkeit in den Gesamtverbrauch sich teilen. Es wäre erstaunlich, wenn das Teilungsverhältnis bis zu beliebig hohen Primärgeschwindigkeiten konstant dasselbe bleiben sollte, wie es Gl. (7) entspräche. Es ist hier weitere Erfahrung abzuwarten.

B. Absorption

Zu den Fragen des Absorptionsvorganges, in welchen mehr Ungewißheit verbreitet zu sein scheint, als der vorhandenen Tatsachenkenntnis entspricht, sei das Folgende bemerkt.

8. Der Absorptionskoeffizient α für Kathodenstrahlen war seit der ersten quantitativen Untersuchung des Intensitätsabfalles von Kathodenstrahlen in Materie[1]) nach Gl. (2) (vgl. oben) definiert, da exponentieller Abfall gefunden wurde. Dementsprechend wurde er nach dieser Gleichung durch relative Intensitätsmessungen (J/J_0) und Schichtdickenmessungen (x) auch ermittelbar. Diese Definition und Meßweise hat sich auch weiter durchführbar und brauchbar gezeigt.[2]) Sie entspricht gleicher relativer Insitätsverminderung in gleichen Schichtdicken; — ein einfaches Verhalten, auf das man, auch wenn es nur in erster Annäherung zutreffen sollte, jedenfalls vor allem sich beziehen wird, um etwa hinzukommende Verwickelungen (wie sie Geschwindigkeitsverlust, Diffusion, auch Divergenz der Strahlrichtungen und dgl. mit sich bringen) noch außerdem zu berücksichtigen.

---

1) Lenard, Ann. d. Phys. u. Chem. 56. S. 255. 1895.

2) Vgl. „Qu. ü. K." S. 73 bis 132, wo auch die Unterscheidung zwischen *wahrem* und *praktischem* Absorptionskoeffizienten eingeführt ist, die definitionsgemäßen Meßweisen erörtert sind und die schon reichlich vorhandenen Ergebnisse in Kurven und Tabellen dargestellt sind. Zur Kontrolle des Exponentialgesetzes vgl. aus neuerer Zeit bei den kleinen Geschwindigkeiten H. F. Mayer, Ann. d Phys. 64. S. 451. 1921, bei den größeren Geschwindigkeiten A. Becker; Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925 (mit eingehender Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverluste); es bilden aber auch die vielfachen guten Übereinstimmungen von nach ganz verschiedenen Methoden gemessenen Absorptionsvermögen ebenso viele Bestätigungen des Exponentialgesetzes.

Der Intensitätsdefinition[1]) nach bedeutet die so definierte und gemessene Absorption die Ausschaltung von Elektronen aus dem Strahl, während er Materie durchsetzt. Wie die Ausschaltung erfolgte, ist dabei gleichgültig.

9. Man hat zwei verschiedene Ausschaltungsweisen bisher erfassen können, nämlich Festlegung eines Elektrons des Strahls an einem Atom des Mediums, was *echte Absorption* genannt wurde, und Reflexion an einem Atom, was *unechte Absorption* genannt wurde.[2])

Beide Vorgänge sind gut festgestellt; die echte Absorption durch Nachweis ihres Ergebnisses, der negativ geladenen Atome oder Moleküle[3]); die unechte Absorption durch den Nachweis von echter Elektronenreflexion[4]), die allseitig zerstreuend wirkt und also den Strahl, d. h. die bevorzugte Bewegungsrichtung der Elektronen ebenso vernichtet wie die echte Absorption.

10. Von anderen Vorgängen kämen in Betracht die Diffusion und die Geschwindigkeitsverluste; doch haben diese beiden im allgemeinen nicht die Wirkung der Ausschaltung von Elektronen aus dem Strahle, nämlich nicht der Vernichtung einer durchschnittlichen Geschwindigkeitskomponente in Strahlrichtung.

Die Diffusion ist allmählich sich steigernde Bahnablenkung bei den aufeinanderfolgenden Atomdurchquerungen der Elektronen. Sie verbreitert ein Strahlenbündel, was durch besondere Beobachtungen eingehend verfolgt ist[5]), vermindert aber nicht die Zahl der zum Bündel gehörenden Elektronen. Man kann ihre, durch die Verbreiterung verursachte, intensitätsvermindernde Wirkung bei Absorptionsmessungen in ge-

---

1) Vgl. diese in „Qu. ü. K." S. 29, 45, 109.

2) Vgl. „Qu. ü. K." S. 74.

3) Jeder von Kathodenstrahlen getroffenen Nichtleiter erweist sich nachher als (mehr oder weniger dauernd) negativ geladen; man hat aber wohl auch schon jede Molekülsorte mit einem aufgenommenen und (länger oder kürzer) festgehaltenen Elektron angetroffen, so neuerdings auch H_2 und He (R. Döpel, Ann. d. Phys. 76 S. 1. 1925), die also auch echt absorbieren können.

4) Vgl. „Qu. ü. K." S. 198–201.

5) Vgl. „Qu. ü. K." S. 193 u. ff.

eigneter Weise ausschalten[1]) und kann sie im allgemeinen überhaupt als eine nicht zur Absorption gehörende Erscheinung von dieser abtrennen und gesondert, in Gestalt einer besonderen Konstanten[2]) zur Messung bringen.

Die Geschwindigkeitsverminderung begleitet ebenfalls die Atomdurchquerungen; sie vermindert im allgemeinen aber ebenfalls nicht die Zahl der zum Strahle gehörenden Elektronen; denn sie erfolgt ganz überwiegend allmählich, in kleinen Stufen, so daß (allerkleinste Geschwindigkeiten ausgenommen) ein maximal vertretener Geschwindigkeitsabfall dv/dx längs des Strahles angegeben werden kann, der zahlenmäßig für viele Fälle wohl bekannt und für nicht sehr langsame Strahlen nicht groß ist.[3])

11. Nur insofern es unzweifelhaft ist, daß die Möglichkeiten der Diffusion auch einen stetigen Übergang zur Reflexion (unechten Absorption) umfassen und daß die Möglichkeiten des Geschwindigkeitsverlustes auch die eines stetigen Übergangs zum Wert $dv/dx = -\infty$, d. i. zu plötzlichem Stillstand (echter Absorption) umfassen könnten, ist es auch unzweifelhaft, daß Diffusion und Geschwindigkeitsverlust in solchen Übergangsfällen mit unechter, beziehlich echter Absorption identisch werden könnten. Solche Übergänge sind vielleicht am ehesten im Geschwindigkeitsgebiete $v = 0{,}1$ bis 0,25 Lichtg. zu erwarten (in welchem Absorptionsmessungen noch fehlen).[4]) Beobachtet sind sie noch nicht.

Bei den größeren Geschwindigkeiten sind Diffusion und Geschwindigkeitsverlust zu gering (und besonders der letztere zu nahe einheitlich), um nicht leicht als durchschnittlich ganz verschieden von Absorption wirkend erkannt zu werden. Bei den kleinsten Geschwindigkeiten ist die Absorption meist so stark, daß nur sehr verdünnte Medien (Gase) gemessen werden können, in welchen jedes Strahlenelektron nur mit wenigen

---

1) Schutzringprinzip; vgl. „Qu. ü. K. S. 109. 110.

2) Als die Konstante der Diffusion erscheint in erster Annäherung der Umwegfaktor B. Vgl. „Qu. ü. K." S. 45. 215.

3) Vgl. dazu die vorhergehende Mitteilung.

4) Die Ursache hiervon liegt in experimentellen Schwierigkeiten, welche der Herstellung reiner Versuchsbedingungen entgegenstehen, die aber überwindbar sein werden.

Molekülen zusammentrifft; die Häufung von Diffusion und Geschwindigkeitsverlusten kann dann durch genügende Verdünnung des Mediums genügend ausgeschaltet werden. In beiden Geschwindigkeitsgebieten, von welchen das der schnellen Strahlen bis $v = 1$ geht, also im größten Teil des Gesamtgeschwindigkeitsbereiches, waren dementsprechend auch wohldefinierte Absorptionsmessungen mit Nachprüfung des Exponentialgesetzes gut durchführbar, wie bereits angegeben.

Sollte in dem genannten Zwischengebiete, $v = 0{,}1$ bis $0{,}25$, in der Tat ein stetiger Übergang von Reflexion zu Diffusion stattfinden, so daß ein beliebig auf ein Mediumsmolekül treffendes Strahlelektron (sofern es nicht echt absorbiert wird) nicht mehr *entweder* seine Geschwindigkeitsrichtung (durchschnittlich) vollständig ändert (wenn es auf den unecht absorbierenden Querschnitteil trifft), *oder* sie (durchschnittlich) wenig ändert (wenn es auf den durchlässigen Querschnitteil trifft), sondern daß mittlere Änderungen der Geschwindigkeitsrichtung überwiegend vorkommen, dann wären unechte Absorption und Diffusion auch nicht zu trennen; sie würden ineinander übergegangen sein. Die Methoden der Absorptionsmessung[1]), welche die Mitwirkung der Diffusion ausschalten[2]), würden dann nur echte Absorption messen können, und sie müßten versagen, wenn echte Absorption fehlt. Es würde sich das durch Nichtzutreffen exponentiellen Intensitätsabfalles (auch bei der stets notwendigen Berücksichtigung von Geschwindigkeitsverlust und etwaigen anderen Nebenwirkungen) zeigen müssen, wodurch der auf diesem Abfall begründete Begriff der Absorption von selber ausgeschaltet wäre.

Ein derartiger Fall ist nach der „Theorie der Rückdiffusion mit Absorption“[3]), welche dann in erster Annäherung immer noch Anwendung finden könnte (vgl. 12), berechnet worden unter der entsprechenden Annahme, daß Reflexion *nicht* als Absoption zu rechnen sei und daß echte Absorption nicht vorhanden sei (somit Absorption überhaupt fehle, $\alpha = 0$), sowie daß außerdem die Reflexionen samt der Diffusion ohne Geschwindigkeitsverlust stattfinden. Es ergibt sich dann statt

1) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 75 u. ff.
2) Schutzringprinzip, vgl. „Qu. ü. K.“ S. 109. 110.
3) Vgl. „Qu. ü. K.“ S. 209 u. ff.

des starken exponentiellen Abfalls der Intensität ein langsamer hyperbolischer Abfall.[1])

Es ist klar, daß Übergänge zu diesem Fall auftreten könnten in Gestalt nur roher oder streckenweiser Gültigkeit des Exponentialgesetzes. Es würde aber in Zweifelsfällen doch immer noch die Berechnung des Intensitätsabfalls mittels eines aus Messungen in den Nachbargeschwindigkeitsgebieten interpolierten Absorptionsvermögens ein für Zwecke erster Abschätzung wohl brauchbarer Notbehelf bleiben[2]) und sogar das Bestmögliche sein, solange nicht weitere Erfahrung vorliegt. Ganz zweckwidrig wäre jedenfalls das Abgehen vom wohldefinierten Absorptionsbegriff in denjenigen weiten und gut verteilten Geschwindigkeitsgebieten, in welchen er durch gute quantitative Untersuchungen, wie erwähnt, wohlbewährt ist (0 bis 0,1 Lichtg., 0,3 bis 0,5 Lichtg., und um 0,9 Lichtg.[3]). Dementsprechend liegt auch kein Grund vor, den Vorgang der Absorption mit dem der Diffusion oder des Geschwindigkeitsverlustes ganz allgemein identifizieren oder vermischen zu wollen, wie es öfter wieder vorgeschlagen wird, nachdem die Möglichkeit einer für gute erste Annäherung genügenden getrennten Behandlung dieser Vorgänge in den drei genannten Geschwindigkeitsgebieten nachgewiesen ist.

12. Wo die einfache Exponentialfunktion (mit Berücksichtigung der schon erwähnten Nebenumstände) zur Berechnung des Intensitätsabfalles nicht genügen sollte, hat man als weitere Annährung die Gleichungen der oben bereits genannten, Diffusion und Absorption gemeinsam berücksichtigenden Theorie[4]) zur Verfügung, die übrigens an Grenzflächen zweier Medien auch in erster Annäherung schon zu berücksichtigen sind, wie in „Qu. ü. K." auseinandergesetzt.[5]) Im

1) Vgl. „Qu. ü. K." S. 219.

2) Hiervon ist bei manchen Überlegungen in „Qu. ü. K." noch nicht untersuchte Geschwindigkeitsgebiete betreffend, mittels der graphischen Darstellung Taf. III dort Gebrauch gemacht worden. Man vgl. dazu aber auch die Bemerkung S. 41 dort (unter 4, 2. Absatz).

3) Die drei Strahlgebiete sind gut ersichtlich in „Qu. ü. K.", Taf. III.

4) „Q. ü. K." S. 209 u. ff.

5) „Qu. ü. K." S. 115 u. ff., 219 u. ff. Man vgl. auch die Erläuterungen bei P. Lenard und Aug. Becker, Teil „Kathodenstrahlen" im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und Harms.

Innern einer genügend dicken Mediumsschicht findet auch nach dieser Theorie zwar nicht genau, aber nahezu, exponentieller Intensitätsabfall statt.[1]) Wesentlich ist bei dieser Theorie die Annahme konstanter Stärke der Diffusion (konstanten Umwegfaktors B[2]); diese Konstanz hat sich in bisher untersuchten Fällen genügend erfüllt gezeigt.[3]) Sollte sie irgendwo nicht gelten, so würde dies allerdings das Nichtgenügen auch dieser Theorie zweiter Annäherung bedeuten; für die Absorption würde es aber dennoch nur anzeigen, daß das (im vorliegenden bisher stets ins Auge gefaßte) *praktische* Absorptionsvermögen $\alpha = \alpha_0 B$ nicht mehr streng brauchbare Mediumskonstante ist, während noch immer kein Anlaß wäre, dem *wahren* Absorptionsvermögen $\alpha_0 = \alpha/B$ eine andere Bedeutung zuzuschreiben als die der (bei konstanter Geschwindigkeit) konstanten (echt und unecht) absorbierenden Querschnittssumme der Volumeinheit des Mediums.[4])

13. Was die Mitwirkung des Geschwindigkeitsverlustes bei der Absorption anlangt, so ist zweierlei zu unterscheiden, was etwa direkte bzw. indirekte Mitwirkung genannt werden könnte.

Die direkte Mitwirkung bestünde im Vorkommen extrem starker Geschwindigkeitsverluste, die das betroffene Elektron bald aus dem Strahl ausschalten können, insofern sehr verlangsamte Elektronen im allgemeinen sehr verstärkter Absorption unterliegen. Es wäre das der schon oben (11) als möglich betrachtete Übergang von Geschwindigkeitsverlust zu Absorption. Er könnte bei kleinen Geschwindigkeiten, wo die Verluste wenig einheitlich sind und wo überhaupt keine große Stufe bis zur Geschwindigkeit Null ist, wohl eine Rolle spielen. In jedem Falle wäre aber auch diese Art von Absorptionswirkung im richtig gemessenen Absorptionsvermögen schon einbegriffen.

Wichtig ist es, festzuhalten, daß bei allen größeren Geschwindigkeiten (etwa von 0,25 Lichtg. aufwärts liegen genügende Untersuchungen vor) die Absorption dem Geschwindig-

1) Vgl. die Gl. (63) in „Qu. ü. K." S. 222. (Es muß dort in der dritten Gleichung, im Zähler, $1 + p \ldots$ statt $1 - p \ldots$ heißen).

2) Vgl. „Qu. ü. K." S. 211. 212 und 215.

3) Vgl. „Qu. ü. K." S. 215. 216.

4) Vgl. „Qu. ü. K." S. 73. 104 f.

keitsverlust stets stark zuvorkommt, d. h. daß die Intensität, schon bei viel geringeren Mediumsdicken zu sehr kleinen Bruchteilen des Anfangswertes herabsinkt, als die Geschwindigkeit.[1])

Die indirekte Mitwirkung der Geschwindigkeitsverluste besteht darin, daß das Absorptionsvermögen nicht als konstante, sondern als ein längs des Strahlweges langsam veränderlicher Parameter zu betrachten ist, nach Maßgabe seiner Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Dies ist für einigermaßen dicke Mediumsschichten immer wesentlich. Daß man dabei wegen der nahen Einheitlichkeit der Geschwindigkeitsverluste im allgemeinen und in erster Annäherung nach mittleren (maximal vertretenen) Geschwindigkeitsverlusten rechnen kann, ist wohl selbstverständlich.[2]) Im Gebiete von $^1/_3$ bis $^1/_2$ Lichtgeschwindigkeit ist sogar sehr gutes Zutreffen solcher Rechnung besonders nachgewiesen.[3]) Bei sehr kleinen Geschwindigkeiten sind die Verluste weniger einheitlich[4]); es könnten infolgedessen hier wesentliche Abweichungen von der Annäherungsrechnung auftreten, die aber, wie wohl ersichtlich, immer noch nicht bedeuten würden, daß Absorption etwa in der Hauptsache eine Erscheinung des Geschwindigkeitsverlustes sei, sondern wieder nur, daß Absorption von Geschwindigkeitsverlust insofern beeinflußt wird, als das Absorptionsvermögen Funktion der Geschwindigkeit ist.

Zusatz bei der Korrektur (9. Mai 1926)

Nach Abschluß des Vorliegenden habe ich eine neue, vom März 1926 datierte Arbeit von Hrn. Kulenkampff, die wohl ebenfalls bald in diesen Annalen erscheinen wird, in Abschrift sehen können. Dies ermöglicht einige Bemerkungen, die vielleicht zur Vermeidung von Verwirrung nützlich sein können. — Hr. Kulenkampff integriert die totale Sekundärstrahlung

1) Vgl. hierüber „Qu. ü. K." S. 63 mit Note 155.

2) Vgl. „Qu. ü. K.", Abschnitt Intensitätsabfall (S. 109—132) mit Beispielen.

3) Vgl. die besondere Untersuchung von A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925.

4) Vgl. die vorige Mitteilung, Ann. d. Phys. 80. S. 1. 1926.

längs des *Elektronen*weges, während im vorliegenden die Integration längs der *Strahl*richtung ausgeführt ist (den Unterschied betreffend vgl. die Definitionen in „Qu. ü. K.", S. 44). Es ist kein Zweifel, daß auch der erste Integrationsweg berechtigt ist und daß seine zunächst probeweise Benutzung auch förderlich sein muß, umsomehr, als zu dem von mir zuerst versuchten anderen Integrationsweg die jetzt als erforderlich erkannten experimentellen Daten über die *volle* differentiale Sekundärstrahlung noch fehlen. Der Elektronenweg kommt an Stelle der Strahl(-Bündel)richtung gerade bei Berechnung der totalen Sekundärstrahlung sogar von selber in den Vordergrund wenn die Absorption ganz oder vorwiegend unecht ist, wie das jetzt für Luft und einige andere Gase bei nicht zu großen Geschwindigkeiten wohl feststeht. Es ist längs des Elektronenweges selbstverständlich keine Absorption zu rechnen (welche nach Definition stets auf Strahllänge, d. i. Mediumsdicke gemessen in Strahlrichtung, sich bezieht), wenn die Integrationsgrenze eine mittlere Elektronenweglänge ist, welche letztere Hr. Kulenkampff Reichweite nennt und in der Hauptsache aus Hrn. Wilsons Nebelspuraufnahmen entnimmt, die unmittelbar auf Luft sich beziehen. Unter dem Integral steht dann die *direkte* differentiale Sekundärstrahlung, die für Luft bereits gemessen ist. Es stehen also für diesen Integrationsweg alle Daten bereits gut zur Verfügung und zwar in der Hauptsache unmittelbar für Luft gemessen. — Es sind indessen die vorkommenden verschiedenen Begriffe streng auseinander zuhalten, wenn scheinbare Widersprüche vermieden werden sollen. Daß Grenzdicke („Qu. ü. K.", S. 63ff.) stets größer ist, als die von Hrn. Kulenkampff benutzte Reichweite, dies liegt nicht an Messungsungenauigkeiten, sondern es muß so sein, weil Grenzdicke, ihrer Definition entsprechend, ein *längster* möglicher Elektronenweg ist (der gleichzeitig sehr nahe geradlinig sein muß, um die größte eben noch durchstrahlbare Materialdicke zu geben), während die Nebelspuren einen *mittleren* Elektronenweg ergeben. — Daß Hrn. Kulenkampffs Integration größere Primärenergieverluste für je ein sekundäres Elektron ergibt (etwa 27 Volt) als (bei mittleren Geschwindigkeiten) meine Berechnung („Qu. ü. K.", Tab. 13, Spalte 6), dies zeigt an, daß bei den echten Reflexionen in

Luft besonders hohe Geschwindigkeitsverluste vorkommen (wenn auch nicht so sehr hohe als von mir in „Qu. ü. K." angenommen), die in den von mir benutzten Daten nicht mitenthalten waren (da dieselben auf Durchgang in ursprünglicher Richtung sich beziehen, vgl. die Definition „Qu. ü. K.", S. 49), die aber für die totale Sekundärstrahlung, bei welcher die Elektronenausbreitung in jeder beliebigen Richtung mit in Betracht kommt, doch wesentlich sind. — Daß die Absorption, als eine besondere Erscheinung der Kathodenstrahlausbreitung, in ihrer wohldefinierten Bedeutung von der neuen Erkenntnis unberührt bleibt, und daß auch die Auffassung des Absorptionsvorganges keine so große Veränderung erleidet, als es nach Hrn. Kulenkampffs Darlegungen vielleicht scheinen könnte, dies dürfte im vorliegenden genügend gezeigt sein. Möge die Veränderung — das Vorkommen von längerem, zerstreutem Weiterlaufen der unecht absorbierten (echt reflektierten) Elektronen im Medium — auch groß scheinen, so darf man doch nicht vergessen, daß gut festgestellte quantitative Gesetzmäßigkeiten (wie das exponentielle Absorptionsgesetz nach angenäherter Massenproportionalität) immer ihren Wert behalten, während in der Auffassung der zugrundeliegenden, den Sinnen verborgenen Vorgänge die Naturforschung immer nur tastend vorangehen kann.

Heidelberg, 4. April 1926.

(Eingegangen 10. April 1926)

3. *Zur Schleiermacherschen Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen; von H. Busch*

1. Durch die Arbeiten von Weber[1]) ist die bekannte Schleiermachersche Methode der Messung des Wärmeleitvermögens von Gasen zu einer solchen Vollkommenheit und Genauigkeit gebracht worden, daß man sie mit Recht als Präzisionsmethode bezeichnen kann. Kürzlich hat Schneider[2]) nach dieser Methode einige Messungen des Wärmeleitvermögens von Luft und Wasserstoff ausgeführt und zum Teil erhebliche Abweichungen gegenüber den von Weber angegebenen Werten gefunden. Auf der Suche nach den Ursachen dieser Abweichungen habe ich die Webersche Berechnung der Korrektion für die Sondenableitung einer Nachprüfung unterzogen und sie auf einem andern Wege neu berechnet. Wenn nun auch dabei, wie gleich vorweg bemerkt werden soll, sich die Korrektion von der gleichen Größenordnung wie bei Weber ergeben hat, so erscheint es mir doch angebracht, diese Rechnung mitzuteilen, weil sie von den ziemlich unsicheren Annahmen, von denen Weber bei seiner Berechnung ausgeht, unabhängig ist und so die ganze Meßmethode auf eine sicherere Grundlage stellt.

2. Das Problem ist folgendes: Die Schleiermachersche Methode besteht bekanntlich darin, daß in der Achse eines mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Zylinders ein Draht ausgespannt wird, der durch einen elektrischen Strom erwärmt wird. Gemessen wird dieser Strom i und der Widerstand R des Drahtes; dadurch erhält man einerseits aus dem bekannten Temperaturkoeffizienten des Widerstandes die Temperatur des Drahtes, andererseits die von ihm durch das Gas hindurch abgeleitete Wärmemenge $i^2 R$ und hat damit zusammen mit den Dimensionen des Apparates alle zur Bestimmung des gesuchten Wärmeleitvermögens notwendigen Daten.

1) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 327 und 437. 1919.
2) E. Schneider, Ann. d. Phys. 79. S. 177. 1926.

Voraussetzung ist dabei, daß der Draht auf seiner ganzen Länge gleiche Temperatur besitzt; man schaltet deshalb nach Schleiermacher die kälteren Enden des Drahtes dadurch aus, daß man in geeignetem Abstande von den Enden dünne Drähte, Sonden, anlötet, die zur Spannungsmessung dienen, so daß bei der Widerstandsmessung nur der mittlere, praktisch auf konstanter Temperatur befindliche Teil des Drahtes herausgegriffen wird. Diese Sonden bringen aber eine neue Störung hinein, weil sie dem Drahte an der Lötstelle Wärme entziehen, und es handelt sich nun darum, den Einfluß dieser Störung auf das Meßergebnis zu berechnen.

Die Sonden haben zweierlei Wirkungen: durch sie wird einerseits die Temperatur in der Umgebung der Lötstelle erniedrigt, andererseits die dem Drahte zugeführte Wärmemenge $i^2 R$ um zweimal die Hälfte der durch eine Sonde abgeleitete Wärme zu groß gemessen. Die erstere Wirkung hat, solange durch die Temperaturerniedrigung die Richtung der Wärmestromlinien nicht wesentlich geändert wird, auf die Messung keinen Einfluß, weil die Wärmeabgabe des Drahtes dem gleichen algebraischen Mittelwert der Temperatur proportional ist, den die Widerstandsmessung liefert. Zur Ermittlung des durch die Sonden hervorgerufenen Fehlers ist es daher nur nötig, die von einer Sonde abgeleitete Wärme zu berechnen. Diese ist gleich

$$Q_e = q\,\lambda \left(-\frac{dT}{dr}\right)_{r=R} \tag{1}$$

wenn q den Querschnitt, λ das Wärmeleitvermögen, T die Temperatur des Sondendrahtes als Funktion der Entfernung r von der Achse des Hauptdrahtes, R den Radius des Hauptdrahtes bedeutet. Das Problem ist somit das, die Temperaturverteilung $T(r)$ des Sondendrahtes zu ermitteln, d. h. eines Drahtes, der zwischen zwei koaxialen Zylindern von sehr verschiedenem Radius ausgespannt ist in einem Medium, in dem die bekannte logarithmische Temperaturverteilung herrscht:

$$T_g = T_1 - \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{R_a}{R}} \ln \frac{r}{R} \tag{2}$$

(T_1 = Temperatur des Hauptdrahtes,
T_0 = Temperatur des äußeren Zylinders,
R_a = Radius des äußeren Zylinders.)

Dabei sollen die Drahtenden ($r = R$ bzw. $r = R_a$) die dort herrschende Temperatur des Mediums (T_1 bzw. T_0) besitzen.

3. Mathematisch streng ist dieses komplizierte Problem nicht zu lösen. Weber[1]) hat deshalb eine Näherungslösung zu geben versucht, indem er den Sondendraht so behandelt, als ob er in einem zu ihm konzentrischen Zylinder von der Temperatur T_0 ausgespannt wäre. Damit erhält er, falls der Sondendraht im Verhältnis zu seinem Radius genügend lang ist — eine Bedingung, die bei den praktisch vorkommenden Sondendimensionen stets erfüllt ist — für die Sondenableitung den Wert

$$Q_s = (T_1 - T_0)\,\pi\,\varrho^{3/2}\sqrt{2\lambda s} \tag{3}$$

worin ϱ den Radius des Sondendrahtes und s sein äußeres Wärmeleitvermögen bedeutet. Dieses s wählt Weber so, daß man an der Stelle, auf die es hauptsächlich ankommt, nämlich in der Nähe des Hauptdrahtes, einen plausiblen Wert für die von der Oberfläche des Sondendrahtes abgeleitete Wärme erhält; deshalb setzt er s gleich dem äußeren Wärmeleitvermögen des *Hauptdrahtes*.

Dann ist die von der zwischen den Sonden liegenden Strecke L des Hauptdrahtes durch das Gas abgeführte Wärmemenge

$$Q = 2\pi R L s (T_1 - T_0) \tag{4}$$

also das Verhältnis der beiden Wärmemengen, d. h. der relative Betrag der anzubringenden Korrektion:

$$\zeta = \frac{Q_s}{Q} = \frac{\varrho^{3/2}}{RL}\sqrt{\frac{\lambda}{2s}} \tag{5}$$

oder mit

$$s = \frac{K}{R \ln \frac{Ra}{R}} \tag{6}$$

(K ist das Wärmeleitvermögen des Gases):

$$\zeta = \frac{\lambda^{3/2}}{L\sqrt{R}}\sqrt{\frac{\lambda}{K} \cdot \frac{1}{2} \ln \frac{R_a}{R}}$$

Nach dem Vorhergehenden kann diese Formel nur eine grobe Annäherung darstellen; wie weit sie der Wirklichkeit

1) S. Weber, a. a. O. S. 331.

nahekommt, läßt sich nicht einmal abschätzen, weil die wirklichen Verhältnisse von den von Weber zugrunde gelegten zu sehr abweichen, einmal wegen der zwar in gewissem Grade plausiblen, aber nicht quantitativ zu begründenden Wahl des Wertes für s, vor allem aber deshalb, weil der Sondendraht sich nicht in einer Umgebung von konstanter Temperatur T_0, sondern in dem Gase befindet, dessen Temperatur längs der Sondendrahtachse erheblich variiert.

4. Wir werden der Wirklichkeit wesentlich näher kommen, wenn wir die Wärmeableitung von der Oberfläche des Sondendrahtes nicht proportional seiner Temperaturdifferenz gegen die Gefäßwand $T - T_0$, sondern proportional der Differenz seiner Temperatur gegenüber der Temperatur T_g setzen, die das Gas an der betr. Stelle bei Abwesenheit des Sondendrahtes haben würde, und die es in einer — bei dem geringen Durchmesser des Sondendrahtes ziemlich kleinen — Entfernung von ihm auch annähernd besitzt. Wir setzen also die Wärmeabgabe pro Längeneinheit des Sondendrahtes gleich $\sigma(T - T_g)$. Dann gilt die Differentialgleichung:

$$\lambda \varrho^2 \pi \frac{d^2 T}{d r^2} - \sigma (T - T_g) = 0$$

oder, wenn wir als neue Variable $T - T_g = z$ einführen:

$$\frac{d^2 z}{d r^2} - \frac{\sigma}{\lambda \varrho^2 \pi} z = - \frac{d^2 T_g}{d r^2} \tag{8}$$

Nach Gleichung (2) ist

$$\frac{d^2 T_g}{d r^2} = \frac{1}{r^2} \frac{T_1 - T_0}{\ln \frac{R_a}{R}} = \frac{C}{r^2}$$

ferner setzen wir

$$\frac{\sigma}{\lambda \varrho^2 \pi} = \alpha^2 \tag{9}$$

Damit erhält Gleichung (8) die Form:

$$\frac{d^2 z}{d r^2} - \alpha^2 z = - \frac{C}{r^2}$$

und schließlich mit $\alpha r = x$:

$$\frac{d^2 z}{d x^2} - z = - \frac{C}{x^2} = f(x) \tag{10}$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$z = \int^{x} f(\xi)\,\mathfrak{Sin}\,(x-\xi)\,d\xi + A'e^{x} + B'e^{-x}$$
$$= Z + A'e^{x} + B'e^{x}$$

(A' und B' sind Integrationskonstanten.)

Für die partikuläre Lösung Z findet man durch Einsetzen von f:

$$Z = -C\int^{x}\frac{d\xi}{\xi^{2}}\,\mathfrak{Sin}\,(x-\xi) = C\int^{x}\frac{d\xi}{\xi}\,\mathfrak{Cof}\,(x-\xi)$$
$$= \frac{C}{2}\left[e^{x}\int^{x}\frac{e^{-\xi}}{\xi}\,d\xi + e^{-x}\int^{x}\frac{e^{\xi}}{\xi}\,d\xi\right]$$
$$= \frac{C}{2}\left[e^{x}\,Ei(-x) + e^{-x}\,Ei(x)\right]$$

worin $Ei(z) = \int^{z}\frac{e^{\xi}}{\xi}\,d\xi$ das Exponentialintegral[1]) bedeutet. Die allgemeine Lösung von (10) lautet daher

$$(11)\qquad z = \frac{C}{2}\{e^{x}\,[Ei(-x) + A] + e^{-x}\,[Ei(x) + B]\}$$

Die von den Sonden fortgeführte Wärme beträgt nach Gleichung (1):

$$(12)\qquad \begin{cases} Q_{s} = \varrho^{2}\pi\lambda\left(-\dfrac{dT}{dr}\right)_{r=R} \\ \quad = \varrho^{2}\pi\lambda\left[\left(-\dfrac{dT_{s}}{dr}\right)_{r=R} + \left(-\dfrac{dz}{dr}\right)_{r=R}\right] \\ \quad = \varrho^{2}\pi\lambda\,\dfrac{T_{1}-T_{0}}{\ln\dfrac{R_{a}}{R}}\left[\dfrac{1}{R} - \dfrac{a}{C}\left(\dfrac{dz}{dx}\right)_{x=aR}\right] \end{cases}$$

Für $\frac{1}{C}\frac{dz}{dx}$ finden wir durch Differentiation von Gleichung (11):

$$\frac{1}{C}\frac{dz}{dx} = \frac{1}{2}\{e^{x}\,[Ei(-x) + A] - e^{-x}\,[Ei(x) + B]\} + \frac{1}{x}$$

also

$$\frac{a}{C}\left(\frac{dz}{dx}\right)_{x=aR}$$
$$= \frac{a}{2}\left(e^{aR}\,[Ei(-aR) + A] - e^{-aR}\,[Ei(aR) + B]\right) + \frac{1}{R}$$

1) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, Leipzig 1909. S. 19—23.

Da ferner die vom Hauptdrahte zwischen den Sonden durch das Gas abgeführte Wärme nach Gleichung (4) und (5)

$$Q = \frac{2\pi L K (T_1 - T_0)}{\ln \frac{R_a}{R}} \tag{13}$$

ist, so ergibt sich schließlich

$$\zeta = \frac{Q_i}{Q} = \frac{\varrho^2}{2L} \frac{\lambda}{K} \left[\frac{1}{R} - \frac{\alpha}{0} \left(\frac{dz}{dx} \right)_{x = \alpha R} \right] \tag{14}$$

oder

$$\begin{cases} \zeta = \frac{\varrho^2}{2L} \frac{\lambda}{K} \cdot \frac{\alpha}{2} \{ e^{-\alpha R} [Ei(\alpha R) + B] \\ \qquad - e^{\alpha R} [Ei(-\alpha R) + A] \} \end{cases} \tag{14a}$$

worin nur noch die Integrationskonstanten A und B aus den Anfangsbedingungen zu bestimmen sind. Diese Bedingungen lauten: An den Enden des Sondendrahtes ($r = R$ bzw. $r = R_a$) soll die Sondentemperatur gleich T_g sein, also

(15) für $x = \alpha R$ und $x = \alpha R_a$ soll $z = 0$ sein.

Einsetzung dieser Bedingungen in Gleichung (10) ergibt:

$$e^{\alpha R} [Ei(-\alpha R) + A] + e^{-\alpha R} [Ei(\alpha R) + B] = 0 \tag{16}$$

$$e^{\alpha R_a} [Ei(-\alpha R_a) + A] + e^{-\alpha R_a} [Ei(\alpha R_a) + B] = 0 \tag{17}$$

also zwei lineare Gleichungen für A und B, aus denen sich A und B einzeln bestimmen lassen. Die Rechnung wird erheblich vereinfacht, wenn man den Umstand benutzt, daß, wie die später gegebenen Zahlenbeispiele zeigen, αR_a groß gegen 1 ist, während αR von der Größenordnung 1 ist (bei den Beispielen ist $\alpha R_a > 10{,}9$, also $e^{\alpha R_a} > 5 \cdot 10^4$). Für große x gilt nämlich die Näherungsformel[1]):

$$e^x Ei(-x) + e^{-x} Ei(x) \approx \frac{2}{x^2} + \frac{12}{x^4} + \cdots$$

so daß aus Gleichung (17) angenähert folgt:

$$A = -\frac{e^{-\alpha R_a}}{(\alpha R_a)^2} - B e^{-2\alpha R_a}$$

d. h., da B nach Gleichung (16) von der Größenordnung 1 ist, A ist wegen des Faktors $e^{-\alpha R_a}$ verschwindend klein gegen $Ei(-\alpha R)$, das von der Größenordnung 1 ist. Wir können

1) Jahnke-Emde, a. a. O. S. 19.

daher in Gleichung (16) A ohne merkliche Einbuße an Genauigkeit vernachlässigen und erhalten so aus ihr:

$$(16a)\quad \begin{cases} e^{-\alpha R}[Ei(\alpha R)+B] = -e^{\alpha R}[Ei(-\alpha R)+A] \\ \qquad\qquad\qquad\quad = -e^{\alpha R}Ei(-\alpha R) \end{cases}$$

Dies in Gleichung (14a) eingesetzt, ergibt:

$$\zeta = \frac{\varrho^2}{2L}\,\frac{\lambda}{K}\,\alpha\, e^{\alpha R}[-Ei(-\alpha R)]$$

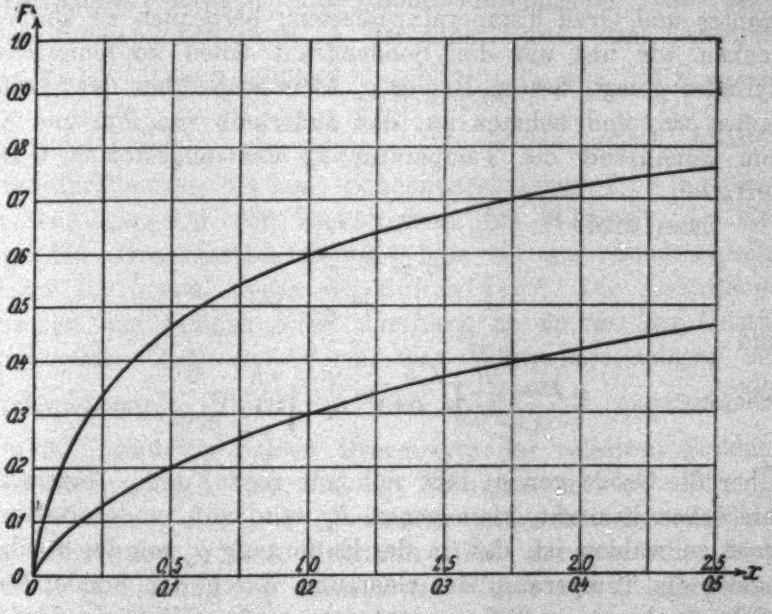
oder

$$(18)\qquad \zeta = \frac{\varrho^2}{2LR}\cdot\frac{\lambda}{K}\cdot F(\alpha R)$$

worin die Funktion F definiert ist durch

$$(19)\qquad F(x) = x\,e^{x}\,[-Ei(-x)]$$

Diese Funktion läßt sich mittels der bei Jahnke-Emde gegegebenen Tabelle für $Ei(x)$ leicht berechnen; sie ist in der



Figur in rechtwinkligen Koordinaten dargestellt, und zwar gibt die obere Kurve F für den Bereich $x = 0$ bis 2,5, die untere in fünffach vergrößertem Maßstabe den Bereich $x = 0$ bis 0,5. Für große x nähert sich F asymptotisch dem Werte 1, für $x = 0$ wird $F = 0$ wie $x \ln \frac{1}{x}$.

Der Faktor von F in Gleichung (18) stellt, wie man aus Gleichung (14) erkennt, oder auch durch direkte Rechnung leicht verifizieren kann, den Wert der Korrektion für den Fall dar, daß in der Nähe des Drahtes das Temperaturgefälle in der Sonde gleich dem Temperaturgefälle im Gase ist: Gleichung (18) sagt somit aus, daß ζ stets kleiner als dieser Wert ζ^* ist — wie es auch sein muß, da daß Temperaturgefälle in der Sonde stets kleiner als das im Gase sein muß — und daß ζ sich dem Betrage ζ^* um so mehr nähert, je größer αR ist.

Es bleibt nun nur noch die Größe α zu berechnen, die nach Gleichung (9) gegeben ist durch

$$\alpha = \frac{1}{\varrho}\sqrt{\frac{\sigma}{\lambda \pi}}$$

Um σ, die Wärmeabgabe pro Zentimeter Länge des Sondendrahtes und Grad Temperaturdifferenz, berechnen zu können, denken wir uns um den Sondendraht einen konzentrischen Zylinder gelegt, dessen Radius ϱ_a klein gegenüber den Gefäßradius sei, und nehmen an, daß außerhalb von ihm und auf ihm annähernd die Temperatur T_g des ungestörten Gases herrsche.

Dann wird

$$\sigma = \frac{2\pi K}{\ln \frac{\varrho_a}{\varrho}}$$

und

$$\alpha R = \frac{R}{\varrho}\sqrt{\frac{\sigma}{\lambda \pi}} = \frac{R}{\varrho}\sqrt{\frac{K}{\lambda}\frac{2}{\ln \frac{\varrho_a}{\varrho}}} \tag{20}$$

Über die Größe von ϱ_a läßt sich nur sagen, daß ϱ_a einerseits, wie schon bemerkt, klein gegen R_a sein muß, andererseits so groß zu wählen ist, daß in der Entfernung ϱ_a von der Sondenachse die Temperatur des Gasraums durch den Sondendraht nicht mehr wesentlich gestört ist; und schließlich darf in nächster Nähe des Heizdrahtes ϱ_a offenbar höchstens gleich dessen Radius R sein.[1]) Die durch diese Unbestimmtheit her-

1) Streng genommen müßte ϱ_a mit r zunehmen, d. h. der Zylinder wäre durch einen kegelartigen Rotationskörper zu ersetzen. ϱ_a hat deshalb den Charakter eines Mittelwertes.

vorgerufene Unsicherheit des Resultates ist aber nicht groß, weil, wie Gleichung (20) zeigt, ϱ_a wegen der logarithmischen Abhängigkeit nur geringen Einfluß auf den Betrag von αR und damit von ϱ hat. Wir können jedenfalls mit Sicherheit sagen, daß ϱ_a zwischen R_a und R liegen muß, und werden deshalb im folgenden ζ für die beiden Grenzwerte $\varrho_a = R_a$ und $\varrho_a = R$ berechnen und so zwischen zwei Grenzen einschließen; als wahrscheinlichsten Wert von ζ nehmen wir das Mittel aus diesen beiden Grenzwerten, das annähernd dem Werte $\varrho_a = \sqrt{R_a R}$ entspricht. An Hand der folgenden Beispiele wird sich zeigen, daß dann die Unsicherheit von ζ immer noch erheblich unterhalb der bei solchen Messungen erreichbaren Genauigkeit bleibt.

5. In der nachstehenden Tabelle sind für drei verschiedene Draht- und Sondendurchmesser die relativen Sondenkorrektionen ζ berechnet, und zwar jedesmal für Luft $\left(K = 0{,}0000568 \frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}\right)$ und Wasserstoff $\left(K = 0{,}0004165 \frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}\right)$. Die beiden ersten Spalten (Drahtdurchmesser 0,4 mm, Sondendurchmesser 0,03 mm) entsprechen ungefähr den Verhältnissen bei Weber[1]), die vier folgenden (Drahtdurchmesser 0,4 bzw. 0,1 mm, Sondendurchmesser 0,015 mm) denen bei Schneider.[2]) Die Drahtlänge zwischen den Sonden L ist durchweg zu 25 cm, der Gefäßdurchmesser $2R_a$ zu 3,0 cm, das Wärmeleitvermögen des Sondenmaterials (Nickel) zu 0,14 $\frac{\text{g cal}}{\text{sec cm grad}}$ angenommen. ζ_1 und ζ_2 sind die beiden Grenzwerte der relativen Sondenkorrektionen, und zwar ist ζ_1 berechnet mit $\varrho_a = R_a$, ζ_2 mit $\varrho_a = R$; $\zeta = \frac{1}{2}(\zeta_1 + \zeta_2)$ ist der wahrscheinlichste Wert der Korrektion. Zum Vergleich sind darunter die nach Weber [Gleichung (7)] berechneten Werte von ζ angegeben. Die letzte Zeile endlich enthält die Werte von αR_a (mit dem unteren Grenzwert von α berechnet), um die Vernachlässigung von $e^{-\alpha R_a}$ bei der Ableitung der Formeln zu rechtfertigen.

---

1) S. Weber a. a. O.
2) E. Schneider a. a. O.

Tabelle

$2R$ 2ϱ	0,040 cm 0,0030 „		0,040 cm 0,0015 „		0,010 cm 0,0015 „	
Gasart	Luft	H_2	Luft	H_2	Luft	H_2
$10^3\,\zeta_1$	1,40	0,315	0,487	0,102	0,89	0,218
$10^3\,\zeta_2$	1,80	0,385	0,594	0,117	1,35	0,307
$10^3\,\zeta$	1,60	0,350	0,540	0,110	1,12	0,263
$10^3\,\zeta_{\text{Weber}}$	1,20	0,444	0,424	0,157	0,975	0,361
$\alpha_1 R_a$	10,9	29,4	20,7	56	20,7	56

Der Vergleich der Werte ζ, ζ_1 und ζ_2 zeigt, daß in der Tat der Einfluß der Wahl von ϱ_a nur gering ist: die Abweichungen der Extremwerte ζ_1 und ζ_2 von ζ betragen nur etwa 10, im ungünstigsten Falle 20 Proz. des Betrages von ζ, die absoluten Abweichungen höchstens 0,2 Promille. Weiter zeigt die Tabelle, daß die Webersche Berechnungsweise die richtige Größenordnung der Korrektion ergibt: die Unterschiede, trotzdem sie *relativ*, namentlich beim Wasserstoff, nicht unerheblich sind, bleiben weit unter der bei solchen Messungen zu erreichenden Genauigkeit von etwa 1 Promille. Die Tatsache, daß zwei so gänzlich andersartige Berechnungsweisen, die zu vollkommen verschiedenen Formeln führen, innerhalb der erforderlichen Genauigkeit zum gleichen Ergebnis führen, erscheint geeignet, alle Bedenken, die aus der nicht vollkommen strengen Berechnungsweise hergeleitet werden könnten, zu zerstreuen.

Jena, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 15. März 1926)

4. *Über die Photolumineszenz des Benzols und einiger Derivate in verschiedenen Aggregat- und Lösungszuständen;*

von Arnold Reimann

(Hierzu Tafel I)

Über die Photoluminescenz der aromatischen Verbindungen liegen bereits eine große Anzahl Arbeiten vor. In weitaus den meisten von diesen handelt es sich aber nur um verdünnte Lösungen, so daß die Zahl der Substanzen, welche mit einiger Systematik außer als Lösung auch in ihren festen und dampfförmigen Zuständen untersucht worden sind, relativ beschränkt ist. In den wenigen Ausnahmefällen, wie z. B. bei den dreikernigen Anthracen und Phenanthren, hatte man es gerade mit verhältnismäßig komplizierten Molekülen zu tun. Hierauf mag es wohl zurückzuführen sein, daß bei diesen Substanzen die breiten Banden der Fluorescenz in keinen der untersuchten Zustände sich in schmalere Einzelbanden auflösen lassen (1).[1])

Es wäre nun beim Benzol selbst wegen der relativen Einfachheit und Symmetrie seines Molekülaufbaus von vornherein zu erwarten, daß die Leuchterscheinungen wesentlich einfacher sein würden, als bei den eben erwähnten komplizierten Substanzen. Und in der Tat ist es auch in letzter Zeit Mc. Vicker und Marsh (2, 3) gelungen, beim Benzol eine Bandenfluorescenz des Dampfes zu beobachten. Im Gegensatz zu den breiten, verwaschenen Banden, die von den Dämpfen des Anthracens und Phenanthrens emittiert werden, besteht die Fluorescenz des Benzoldampfes aus einer großen Anzahl schmaler Einzelbanden.

Die Arbeiten von Mc. Vicker und Marsh gaben nun den Anlaß zu einer neuerdings von Herrn Professor Peter Pringsheim und mir veröffentlichten Arbeit (4), deren Ziel in erster Linie die Auffindung einer etwaigen Abhängigkeit der Benzol-

1) Die Ziffern beziehen sich auf Literaturangaben auf S. 69 u. 70.

dampffluorescenz von der Art der Erregung und vom Dampfdruck war. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in aller Kürze folgendermaßen zusammenfassen:

1. Bei höheren Dampfdrucken (zwischen 26 mm und 75 mm) wird bei Erregung mit jeder überhaupt wirksamen Wellenlänge stets dasselbe von der Natur des erregenden Lichtes und vom Dampfdruck unabhängige aus einer großen Anzahl schmaler Banden bestehende Spektrum emittiert.

2. Bei Herabsetzung des Dampfdruckes von 26 mm auf 0,3 und 0,1 mm dagegen und unter Hg-Lampenerregung geht dieses Spektrum stetig in ein ganz andersartiges aus relativ wenigen Linien oder Banden bestehendes über.

3. Es läßt sich auch eine sehr schwache Oberflächenfluorescenz des reinen flüssigen Benzols beobachten.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Untersuchung der Benzolfluorescenz auch auf Benzol im festen, reinen flüssigen und gelösten Zustand zu übertragen, sowie auch die Untersuchung analoger Erscheinungen bei einigen mit Benzol nahe verwandten Derivaten. Nebenher ist das Benzol auch im dampfförmigen Zustand — einerseits bei sehr niedrigem Druck, andererseits bei relativ hohem Druck — eingehender als bisher untersucht worden.

In der angeführten Arbeit war es beim Benzoldampf unter niedrigem Druck (Größenordnung 1 mm) nur bei Erregung mit der Quarz-Hg-Lampe gelungen, eine Fluorescenz festzustellen. Nun erschien es vom theoretischen Standpunkte aus sehr wünschenswert, bei niedrigem Dampfdruck auch Aufnahmen mit Funkenlichterregung zu gewinnen. Der entsprechende Versuch ist in dieser Arbeit mit Cd-, Zn- und Sn-Funken bei etwa 1 mm Druck gemacht worden.

Ferner ist die Fluorescenz einer alkoholischen Benzollösung in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration untersucht worden und zwar bei bedeutend größeren Konzentrationen, als dies von früheren Forschern geschehen ist. Dabei, wie bei der Untersuchung des reinen flüssigen oder festen Benzols, ist die durch die starke Absorption hervorgerufene Schwierigkeit, die Fluorescenz überhaupt zu beobachten, durch den einfachen Kunstgriff umgangen worden, daß dasselbe Quarzfenster sowohl zum Einlassen des erregenden Lichtes, wie auch zum Durch-

lassen des Fluorescenzlichtes diente, in anderen Worten, es wurde „von vorne" belichtet.

Im festen Zustand ist das Benzol bei 0°, bei — 50° und bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft auf Photoluminescenz untersucht und stark zum Leuchten gebracht worden. Schon bei 0° ist es gelungen, ein deutliches Nachleuchten festzustellen.

Schließlich wurde auch eine Reihe anderer Substanzen, wie p- und o-Xylol, m- und o-Kresol, m-Oxybenzoesäure, Naphthalin, Eosin und Uranin (Fluorescein–Natrium) im festen Zustand, die Xylole und Kresole auch im reinen flüssigen Zustand untersucht.

Alle in dieser Arbeit benutzten Chemikalien, bis auf das Naphthalin, wurden von Kahlbaum bezogen, im reinsten Zustand, in welchem sie zu haben waren. Was das Benzol anbelangt, so ist es bekanntlich sehr schwer, dasselbe von den letzten Spuren von Thiophenverunreinigung zu befreien. Um nun ganz sicher zu gehen, daß eine solche Verunreinigung dieser Substanz keine wesentliche Rolle spielte, wurde folgender Kontrollversuch ausgeführt:

Es wurde die Emission von eingefrorenem Benzol einmal im „reinen" und einmal im künstlich mit 1 Proz. Thiophen verunreinigten Zustande photographiert. Dabei unterschieden sich die beiden Aufnahmen nur dadurch voneinander, daß im zweiten Fall die Schwärzung der Platte etwas geringer war als im ersten, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das verunreinigende Thiophen durch seine starke Absorption dem Benzol etwas ultraviolettes Licht weggenommen hat. Sonst aber hat das zugefügte Thiophen keinen merklichen Einfluß auf die beobachtete Luminescenz gehabt.

Darnach besitzt die Annahme, daß die Fluorescenz des „reinen" Benzols von Thiophenverunreinigung herrührt, nur sehr geringe Wahrscheinlichkeit. Es wäre aber natürlich immer noch denkbar, daß die ganze Fluorescenz, statt ein Leuchten des Benzols selbst zu sein, von letzten Spuren des Thiophens oder irgendeiner sonstigen Verunreinigung herstammte und so eine „Lösungsfluorescenz" dieser hypothetischen Verunreinigung wäre. Dies wäre dann analog etwa der Emission einer sehr verdünnten Lösung von Naphthalin in Chlorbenzol bei tiefer Temperatur, wie sie Goldstein beobachtet hat. Es stellte

sich jedoch im Laufe der Versuche heraus, daß das vom festen Benzol, ebenso wie von der reinen Flüssigkeit emittierte Leuchten mit der Fluorescenz des Dampfes durchaus wesensgleich ist, indem die Banden des ersten — bis auf die Abwesenheit einer Struktur und geringe spektrale Verschiebung nach größeren Wellenlängen zu — den Bandengruppen der zweiten ganz entsprechen. Es erscheint daher ganz ausgeschlossen, daß die genannte Hypothese richtig sein könnte, denn daß bei relativ niedrigen Drucken des Dampfes eines nur einigermaßen chemisch reinen Benzols irgendeine Verunreinigung noch genügend räumliche Konzentration haben könnte, um nachweisbar zu fluorescieren, kommt wohl kaum in Frage. Wenn dies dennoch der Fall wäre, so wäre zum mindesten anzunehmen, daß das weniger gut gereinigte Benzol als Dampf stärker leuchten sollte als das reine, was aber keineswegs der Fall ist. Alle die in der früher publizierten Arbeit ausgeführten Versuche über Fluorescenz des Benzoldampfes sind mit dem reinsten Benzol von Kahlbaum wiederholt worden. Dasselbe gilt für die Fluorescenz des Naphthalins. Es entsprachen nämlich wieder die vom festen Naphthalin emittierten Banden vollkommen denen einer verdünnten alkoholischen Lösung, welche letztere — eben aus den für Benzoldampf angeführten Gründen — sicher nicht durch geringe Verunreinigungen des gelösten Naphthalins beeinflußt waren.

Zur spektralen Zerlegung des Fluorescenzlichtes diente ein Quarzspektrometer von R. Fuess, Steglitz. Dieses gab eine Dispersion in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet von rund 200 Å.-E. pro cm.

Als Lichtquellen wurden verwandt:

1. Eine Heraeussche Quarzquecksilberbogenlampe, welche mit etwa 3 Ampère belastet wurde. Wo im folgenden nicht ausdrücklich gesagt wird, daß die Lichtquelle eine andere war, ist zu verstehen, daß diese die Quarz-Hg-Bogenlampe gewesen ist.

2. Funken zwischen Cd-, Zn- oder Sn-Elektroden. Wo Funkenlicht zur Florescenzerregung diente — dieses geschah nur für Dampfaufnahmen —, wurde zum Schutz gegen die Möglichkeit elektrodenloser Entladung im Dampfraum das Quarzgefäß mit einem geerdeten feinmaschigen Kupferdrahtnetz umwickelt.

Zur Aufnahme des spektral zerlegten Lichtes wurden durchweg „Agfa"-Extrarapidplatten verwandt und als Entwickler diente „Agfa"-Rodinol.

Zum Ausmessen der Platten dienten als Normallinien je nach der benutzten Lichtquelle einige der durch Streuung stets mitphotographierten Linien des Spektrums des erregenden Lichtes.

Die verschiedenen ausgemessenen Wellenlängen einer und derselben Bande — sowie sie nur einigermaßen scharf und deutlich zu sehen war —, welche bei verschiedenen Schiefstellungen der Plattenkassette aufgenommen worden waren, stimmten immer innerhalb 2 Å.-E., meistens aber innerhalb weniger als 1 Å.-E. miteinander überein. Für sehr lichtschwache oder verschwommene Banden war die Übereinstimmung im allgemeinen eine weniger vollkommene.

Fluorescenz des Dampfes.

Experimentelles.

Der auf Fluorescenz zu untersuchende Dampf befand sich in einem zylindrischen Quarzgefäß von 8 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welches an einem Ende mit zwei Quarzröhren versehen war, von denen die eine in eine Abschmelzstelle ausgezogen; die andere rechtwinklig nach unten gebogen und am unteren Ende zu einem Kügelchen aufgeblasen war. Nachdem das Innere des Gefäßes der Reihe nach mit Flußsäure, heißem Wasser und absolutem Alkohol ausgespült worden war, wurde es unter starker Erhitzung sorgfältig ausgetrocknet und dann zum Schluß mehrmals mit reinem Benzol ausgespült. Damit war das Gefäß fertig, und nun wurde das am Ende des einen Ansatzrohres befindliche Kügelchen mit reinem Benzol gefüllt und alsdann in eine Lösung von Kohlensäureschnee in Äther (Temperatur etwa $-75°$) eingetaucht, während das andere Ansatzrohr an eine Quecksilberdampfstrahlvakuumpumpe angekittet wurde. Nachdem die Pumpe eine Zeitlang in Betrieb gewesen war — wobei das Vakuum bald einen stationären Zustand bei etwa $^1/_{1000}$ mm erreichte —, wurde das Gefäß von der Pumpe abgeschmolzen.

War das Gefäß eine Zeitlang ultravioletter Lichtbestrahlung ausgesetzt worden, so erwies es sich als nicht weiter brauchbar.

Eine mehrstündige Aufnahme mit dem Gefäß in diesem Zustand, wobei mit einer vollbelasteten Quarz-Hg-Bogenlampe von vorne belichtet wurde, und der Druck des enthaltenen Dampfes dem Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur entsprach (etwa 75 mm), zeigte keine Spur mehr von den charakteristischen Fluorescenzbanden des Benzols, dagegen aber ganz deutlich erkennbar einige unregelmäßige Banden in der Umgebung und auf beiden Seiten der Hg-Linie 2537. Es stellte sich bei der Ausmessung dieser Banden heraus, daß sie teilweise mit einigen bisher dem Benzoldampf zugeschriebenen Banden übereinstimmten. Die in früheren Aufnahmen auf der kurzwelligen Seite von 2537 beobachteten Banden fanden sich in dieser Aufnahme alle wieder und außerdem auch einige der Banden zwischen 2537 und 2654. Dagegen war in einer mit neu gereinigtem Gefäß gemachten Aufnahme, wobei durch geeignete Abblendung speziell dafür gesorgt wurde, daß kein etwaiges von den Wänden des Quarzgefäßes herstammendes Fluorescenzlicht mit zur Photographierung gelangen konnte, keine Spur von Fluorescenz unterhalb 2537 wahrzunehmen, obwohl diese Aufnahme hinsichtlich photographischer Schwärzung keiner der früheren Aufnahmen nachstand. Bringt man diese Dinge in Zusammenhang mit der von Marsh (3) beobachteten Tatsache, daß überall da, wo die Wände des Quarzgefäßes ultravioletter Strahlung ausgesetzt werden, irgendeine für ultraviolettes Licht sehr undurchlässige Schicht sich niederschlägt, so kann man nicht umhin, zu schließen, daß diese kurzwelligen Banden nicht vom Benzoldampf herstammen, sondern daß sie eben Fluorescenzbanden der auf den Wänden durch photochemische Wirkung der ultravioletten Strahlung gebildeten Schicht sind und somit für uns kein weiteres Interesse besitzen. Die Frage, ob diese etwa anti-Stokesschen Banden des Benzoldampfes sein könnten oder nicht, erledigt sich somit von selbst. Es erklären sich hierdurch auch einige Unstimmigkeiten zwischen den in der früheren Arbeit bei niedrigen Dampfdrucken erhaltenen Spektren und denen, welche in dieser Arbeit unter Ausschaltung dieser störenden Erscheinung beobachtet worden sind. Da so die Brauchbarkeit des Gefäßes nach mehrstündigen Expositionen immer stark herabgesetzt wurde, mußte es wiederholt geöffnet, gereinigt, neu gefüllt, evakuiert und abgeschmolzen werden.

Für eine Aufnahme bei 360 mm (Druck des gesättigten Dampfes bei 57°) wurde das ganze Gefäß in ein Wasserbad von 57° eingetaucht, mit der einen Verschlußplatte nach oben. Die Lampe befand sich über dem Wasserbade, und das Fluorescenzlicht gelangte in das Kollimatorrohr mittels eines kleinen rechtwinkligen Quarzprismas. Für Aufnahmen bei beliebigen Dampfdrucken unterhalb 75 mm wurde das rechtwinklig nach unten gebogene Ansatzrohr des Quarzgefäßes in ein bis auf die dem gewünschten Druck entsprechende Temperatur gekühltes Bad eingetaucht. Es wurden Aufnahmen gemacht bei Temperaturen des Bades von 0, — 20, — 40, — 50 und — 60°. Die entsprechenden Sättigungsdrucke des Dampfes waren 26, 6, 0,9, 0,3 bzw. 0,1 mm. Das Bad, welches für Temperaturen unter 0° aus Äther bestand, konnte sehr gut mit einer Genauigkeit von etwa 1° auf der gewünschten Temperatur konstant gehalten werden, indem von Zeit zu Zeit kleine Stücke Kohlensäureschnees hineingeworfen wurden.

Ergebnisse.

Bei 360 mm Dampfdruck ist es trotz vielstündiger Expositionen nicht gelungen, die Banden mit gleicher Vollständigkeit zu erhalten wie bei 26 und 75 mm. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß sich bei diesem Dampfdruck die oben erwähnte photochemische Schicht sehr rasch an der Wand des Quarzgefäßes niederschlug. Es fielen jedoch alle in jenen Aufnahmen auftretenden Banden innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit gerade mit den kräftigsten in diesen erhaltenen zusammen, und es schien unter diesen Banden die Intensitätsverteilung keine Änderung erlitten zu haben. Auch von einer Verbreiterung der Banden konnte nichts beobachtet werden — keine Andeutung einer beginnenden Verschmelzung der Banden ineinander, wie sie etwa bei einer Lösung von Benzol in Alkohol stattfindet. Es ist jedoch dabei zu bedenken, daß selbst bei den verdünntesten Benzollösungen, wo gegenseitige Störungen der Benzolmoleküle untereinander fast zum Verschwinden gebracht werden, immer noch die etwaigen von den Molekülen des Lösungsmittels herrührenden Störungen übrigbleiben, und diese müssen es sein, welche die genannte Verschmelzung der Einzelbanden ineinander zustande bringen.

Es kann also bei 360 mm Dampfdruck die räumliche Konzentration der Benzolmoleküle noch nicht hinreichen, um merkliche gegenseitige Störungen hervorzurufen.

Wie bereits in der Arbeit von Hrn. Prof. Dr. Pringsheim und mir ausgeführt wurde, ist aus der Verschiedenheit des Fluorescenzspektrums bei höheren und bei sehr niedrigen Drucken zu folgern, daß es bei den höheren Drucken „Stöße zweiter Art" sind, auf welche die Unabhängigkeit der Fluorescenz von der Art der Erregung zurückzuführen ist. Dies wäre also analog der Überführung des Resonanzspektrums des Joddampfes in das vollständige Bandenspektrum durch Zumischung von Helium. Die beiden Fälle unterscheiden sich jedoch voneinander dadurch, daß, während der Schwerpunkt des emittierten Spektrums mit zunehmendem Partialdruck des Heliums nach Rot rückt, die Intensitätsverteilung in dem Spektrum des Benzoldampfes von 26 mm bis zu 360 mm vom Dampfdruck ganz unabhängig ist, trotzdem dabei die durchschnittliche Zahl der Zusammenstöße, die ein erregtes Molekül während seiner Verweilzeit erleidet, um ungefähr das 15fache wächst. Daraus wäre zu folgern, daß, wenn tatsächlich bei allen Zusammenstößen Energieübergänge stattfinden, keine Richtung derselben (z. B. Herabsetzung der Erregungsenergie) über die entgegengesetzte bevorzugt sein kann. Die Intensitätsverteilung unter den Wellenlängen, die von einer großen Anzahl Moleküle emittiert werden, müßte dann durch irgendein Wahrscheinlichkeitsprinzip bestimmt sein.

Die Banden des vollständigen Bandenspektrums sind in der Tab. 1 eingetragen, wobei sich die angegebenen Zahlen auf Intensitätsmitten der Banden beziehen. Das Bandensystem, bestehend aus acht Gruppen $A - H$, zerfällt, wie schon Mc. Vicker und Marsh bemerkt haben, ganz natürlich in zwei Serien. Diese sind — mit Ausnahme der Bande 2657, die nicht gut hineinpaßt — in der Tab. 1 dadurch voneinander unterschieden, daß sich in jeder Spalte die links stehenden Zahlen auf Banden der Serie I, die rechts stehenden auf Banden der Serie II beziehen. Zur Unterscheidung der Intensitäten sind die einigermaßen kräftigen Banden in drei Intensitätsgruppen zerteilt, welche nach steigender Intensität durch 1-, 2- bzw. 3malige Unterstreichung (mit *vollen* Linien) gekenn-

zeichnet sind. In der Fig. 3a sind die Banden graphisch dargestellt, wobei die Ordinaten die nach photographischer Schwärzung mit dem Auge geschätzten relativen Intensitäten wiedergeben.

Tabelle 1.

Fluorescenzspektrum des Benzoldampfes bei höheren Drucken (Wellenlängen in Å.-E.).

Gruppe							
H	*G*	*F*	*E*	*D*	*C*	*B*	*A*
			2738*	2814			
	2598	2668*	2740	2816	2900	2985	3077
			2741	2819			
	2603	2675	2749	2825	2907	2996	3084
2543	2608	2680*	2758	2831*	2913		
2548	2615*	2686*	2759	2838	2920	3007	
		2692*	2766	2845	2927		
	2627*	2698	2772*	2851	2933		
		2704*	2779*	2857	2938	3033	
					2940		
		2710*	2785*	2864	2948	3038	
					2950		
		2717*	2791*	2870*			
		2722*					
		2725*		2881*			
		—29		—87			
	(2657*)	2730			2979		
		—33					

Die beiden Serien lassen sich sehr gut (vgl. Tab. 2a, 2b) durch folgende lineare Formeln darstellen ($1/\lambda$ in cm^{-1}):

Serie I: $1/\lambda = 39490 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p$ [1],

„ II: $1/\lambda = 39400 - 1000 \cdot n - 163 \cdot p$,

wobei n und p ganze Zahlen bedeuten. Bei einer Meßgenauigkeit, wobei Fehler von 1—2 Å.-E. leicht vorkommen könnten,

1) Anmerkung: Da der Koeffizient von n gerade 1000 ist, so kommt es in der Wahl der ersten Konstante auf der rechten Seite auf ein ganzes Vielfaches von 1000 nicht an. Die obenstehenden Werte sind deshalb gewählt worden, weil sich dann alle Banden ohne Vorzeichenwechsel von n bequem darstellen lassen.

wäre es ganz überflüssig, noch ein quadratisches Glied in p hinzuzufügen.

Tabelle 2a

Serie I: $1/\lambda = 39490 - 1000\,n - 163\,p$

		$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$	$p=5$
H $n=0$	ber.	39490	39327	39164	39001	38838	38675
	beob.	—	39320	—	—	—	—
G $n=1$	ber.	38490	38327	38164	38001	37838	37675
	beob.	38490	38340	—	—	—	—
F $n=2$	ber.	37490	37327	37164	37001	36838	36675
	beob.	37490	37310	37150	36980	36810	—
E $n=3$	ber.	36490	36327	36164	36001	35838	35675
	beob.	—	36320	36150	35980	35830	—
D $n=4$	ber.	35490	35327	35164	35001	34838	34675
	beob.	—	35320	35150	35000	34840	—
C $n=5$	ber.	34490	34327	34164	34001	33838	33675
	beob.	34480	34330	34170	—	—	—
B $n=6$	ber.	33490	33327	33164	33001	32838	32675
	beob.	33500	—	—	32970	—	—
A $n=7$	ber.	32490	32327	32164	32001	31838	31675
	beob.	32500	—	—	—	—	—

Tabelle 2b

Serie II: $1/\lambda = 39400 - 1000\,n - 163\,p$

		$p=0$	$p=1$	$p=2$	$p=3$	$p=4$	$p=5$
H $n=0$	ber.	39400	39237	39074	38911	38748	38585
	beob.	—	39250	—	—	—	—
G $n=1$	ber.	38400	38237	38074	37911	37748	37585
	beob.	38420	38230	38060	—	—	—
F $n=2$	ber.	37400	37237	37074	36911	36748	36585
	beob.	37390	37230	37060	36900	36740	—
E $n=3$	ber.	36400	36237	36074	35911	35748	35585
	beob.	36380	36240	36070	35910	—	—
D $n=4$	ber.	35400	35237	35074	34911	34748	34585
	beob.	35400	35230	35070	34920	—	—
C $n=5$	ber.	34400	34237	34074	33911	33748	33585
	beob.	34400	34240	34090	—	—	33570
B $n=6$	ber.	33400	33237	33074	32911	32748	32585
	beob.	33380	33260	—	32930	—	—
A $n=7$	ber.	32400	32237	32074	31911	31748	31585
	beob.	32420	—	—	—	—	—

Bekanntlich hat nun **Henri** (5) in einem Versuch, die von ihm ausgemessenen Absorptionsbanden des Benzoldampfes durch die Bandentheorie von **Heurlinger, Lenz** und **Kratzer** zu erklären, dieselben in vier Serien darstellen können, von der Form:

$$1/\lambda = a + n \cdot b - p \cdot c - p^2 \cdot d,$$

wobei a, b, c, d Konstanten sind, n und p ganze Zahlen. In einem entsprechenden Versuch von **Marsh** (6), auch seine Fluorescenzbanden durch die neuere Bandentheorie zu erklären, ist es demselben gelungen, die erste Serie des Fluorescenzspektrums, die er folgendermaßen dargestellt hat:

$$1/\lambda = 37494 - 988\,n - 159\,p - 2{,}0\,p^2,$$

mit der zweiten **Henrischen** Absorptionsserie, nämlich:

$$1/\lambda = 37494 + 921{,}4\,n - 159\,p - 2{,}0\,p^2,$$

dadurch in engeren formalen Zusammenhang zu bringen, daß er beide Formeln folgendermaßen umschrieb:

Absorption, Serie II:

$$1/\lambda = 37494 + 6\,n \cdot 159\,(1 - 0{,}0358) - 159{,}2\,p\,(1 + 0{,}01257\,p),$$

Emission, Hauptserie (I):

$$1/\lambda = 37494 - 6\,n \cdot 159\,(1 + 0{,}0358) - 159{,}2\,p\,(1 + 0{,}01257\,p).$$

Wenn überhaupt diese Umschreibung eine mehr als rein formale Bedeutung hat, so ist es doch nicht recht einzusehen, warum das Vorzeichen des ersten Korrektionsgliedes in den beiden Fällen verschieden sein sollte. Ferner fehlte jede plausible Erklärung, warum nicht auch den Absorptionsserien I, III und IV entsprechende Emissionsserien gegenüberstehen, und wo die zweite Serie der Emission herstammt. Auch dadurch macht dieser Versuch von **Marsh** einen etwas gewaltsamen Eindruck, daß — wie man sich leicht überzeugen kann — er seine Banden ebenso gut durch eine einfachere, lineare Formel hätte darstellen können.

Die bei 0,3 mm Dampfdruck und Erregung mit der Hg-Lampe beobachteten Banden sind in der Tab. 3 eingetragen und in der Fig. 3a mit ihren relativen Intensitäten nach abwärts eingezeichnet. Wie gleich ersichtlich, ist hier die Intensitätsverteilung eine ganz andere, während hinsichtlich

ihrer spektralen Lagen alle Banden, innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit, mit Banden des bei höheren Drucken emittierten Fluorescenzspektrums zusammenfallen. In der Tab. 1 sind solche Banden, die bei 0,3 mm Dampfdruck unter Hg-Lampe Erregung wieder beobachtet wurden, mit einem Stern gekennzeichnet, und die kräftigsten punktiert unterstrichen.

Tabelle 3

Die unter 0,3 mm Dampfdruck bei Erregung mit Hg-Licht emittierten Fluorescenzbanden (λ in Å.-E., $1/\lambda$ in cm^{-1})

G		*F*		*E*		*D*	
λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$	λ	$1/\lambda$
		2669	37470	2739	36510		
				2744	36450		
		2680	37320			2833	35300
2616	38230	2687	37220				
		2695	37130				
2628	38050			2771	36090		
		2705	36970	2779	35980		
		2711	36890	2786	35890		
		2716	36820	2791	35820	2871	34830
		2723	36720				
		2729	36640			2885	34660
2659	37610						

In den Funkenaufnahmen bei 1 mm Dampfdruck ist es trotz 30stündiger Expositionen nur auf zwei derselben (Zn- bzw. Sn-Funkenerregung) gelungen, Fluorescenzlinien festzustellen und selbst auf diesen nur andeutungsweise. Die Lage dieser Linien unterschieden sich von denen, welche unter sonst identischen Bedingungen durch Erregung mit der Hg-Lampe hervorgerufen wurden. Bei Zn-Funkenerregung erschien eine Andeutung einer Linie bei 2857 Å.-E. und bei Sn-Funkenerregung erschien eine Andeutung einer Linie bei 2553 A.-E. In beiden Fällen war der entsprechende Dampfdruck 1 mm. Die Linie 2857 ist in der Gruppe *D*, Serie I des vollständigen Bandenspektrums enthalten, und 2553 Å.-E. mit Wellenzahl 39170 würde dem dritten (nicht beobachteten) Glied der Gruppe *H*, Serie I entsprechen.

Die beobachtete Abhängigkeit des Emissionsspektrums vom Dampfdruck und die angedeutete Verschiedenheit desselben bei niedrigem Druck, je nach der Art der Erregung,

legt die Annahme nahe, daß bei genügend geringer räumlicher Konzentration der Benzolmoleküle es sich um einen Vorgang etwa analog der Emission der sichtbaren Resonanzspektren des Joddampfes handeln könnte. Allerdings müßten dann die erregenden Linien wieder in dem Fluorescenzspektrum enthalten sein. Ferner müßten die emittierten Linien untereinander und mit den erregenden Linien wohl in irgendwelcher Serienbeziehung stehen. Es ist aber nicht gelungen, solche zu erkennen. Indessen sind dies keine unüberwindlichen Schwierigkeiten für eine solche Hypothese, denn da, um genügende erregende Intensität zu erzielen, bei diesen Aufnahmen stets mit dem vollständigen unzerlegten Licht der Hg-Bogenlampe bzw. der Zn- oder Sn-Funken erregt wurde, ist es trotz der überwiegenden Intensität einiger weniger erregender Linien nicht ohne weiteres sicher, welche Linie oder Linien bei der Erregung wirksam gewesen sind. Ferner ist, da etwas zerstreutes Licht immer mit auf die Platte gelangte, bei diesen Aufnahmen nicht festzustellen, ob unter den auf der Platte erkennbaren Linien oder Banden, die mit den erregenden Linien zusammenfallen, alle wirklich nur von zerstreutem Licht herrühren, oder ob sie auch teilweise vom Benzoldampf emittiertes Fluorescenzlicht sind.

Wenn man von den vielleicht nicht ganz sicheren Ergebnissen der Versuche mit Sn- und Zn-Funken Erregung bei 1 mm Druck absieht, so wäre, hinsichtlich der Abhängigkeit des Emissionsspektrums vom Druck — außer der Deutung, es sei das Auftreten des vollständigen Bandenspektrums bei relativ hohen Drucken durch „Stöße zweiter Art“ bedingt — auch die Erklärung denkbar, es könnte die durch den erhöhten Druck hervorgerufene Änderung des primär auftretenden Spektrums so entstehen, daß durch selektive sekundäre Absorption einige bei geringeren Drucken intensiv hervortretende Banden stark geschwächt werden. Daß alle Banden, die bei niedrigen Drucken auftreten, bei höheren Drucken — allerdings mit anderer Intensitätsverteilung — auch vorhanden sind, scheint zuerst diese Deutung zu unterstützen. Daß bei höheren Drucken noch andere Banden zu beobachten sind, die bei relativ niedrigen Drucken ganz zu fehlen scheinen, ließe sich wohl durch die Annahme erklären, daß diese Banden

tatsächlich schon bei den niedrigen Drucken auftreten, aber wegen ihrer geringen Intensität bei den angewandten Expositionszeiten nicht zu sehen sind. Unter diesen Umständen müßte jedoch erstens das Bandenspektrum auch bei den höheren Drucken verschieden aussehen, je nach dem Dampfdruck und der durchstrahlten Schichtdicke zwischen dem primär erregten Teil des Dampfes und dem Spektrometerspalt, während in Wirklichkeit die Intensitätsverteilung der Banden, oberhalb einer gewissen unteren Grenze vom Dampfdruck gänzlich unabhängig ist, gleichviel ob von vorne oder von der Seite belichtet wird. Zweitens stehen diejenigen Banden, die bei höheren Drucken nach dieser Auffassung als durch Absorption abgeschwächt anzusehen wären, in keinerlei erkennbarer Beziehung zum Absorptionsspektrum — ja, es gehören sogar die meisten davon dem Absorptionsgebiet überhaupt nicht an. Die Gruppen *D* und *E* z. B., wo noch beide Arten von Fluorescenzspektren vertreten sind (vgl. Fig. 3a), und in denen auch die Intensitätsverteilungen beider Arten voneinander gänzlich verschieden sind, liegen ganz außerhalb des Absorptionsgebietes. Man kann also nicht umhin, zu schließen, daß es die Zusammenstöße der Moleküle untereinander sind, worauf es hier ankommt.

Emission der gelösten, reinen, flüssigen und festen Aggregatzustände Experimentelles

In früheren Arbeiten über die Fluorescenz von Lösungen aromatischer Verbindungen hat man sich meist auf die Untersuchung relativ verdünnter Lösungen beschränkt. (Als Ausnahme sei die Untersuchung der Fluorescenz des gelösten Phenols über einen sehr großen Konzentrationsbereich von Ley und Engelhardt (7) erwähnt.) Es wäre auch im allgemeinen bei der fast ausnahmslos in diesen Arbeiten verwandten Versuchsanordnung — wobei die Beobachtungsrichtung senkrecht zu derjenigen der primären Strahlung gewählt wurde — von vornherein sehr schwer gewesen, bei konzentrierteren Lösungen eine etwaige Fluorescenz wahrzunehmen; denn solche absorbieren schon in einer sehr dünnen Oberflächenschicht das ganze zur Fluorescenzerregung fähige Licht. Es wurden daher in vorliegender Arbeit, wo auch stärkere

Lösungen und feste reine Substanzen zur Untersuchung kamen, dieselben stets von vorne belichtet, ähnlich wie der Benzoldampf bei hohen Drucken. Dabei wurde die zu untersuchende Substanz in 10—12 cm Entfernung direkt vor den Spektrometerspalt gestellt, während die Hg-Lampe sich dicht oberhalb des Kollimatorrohrs befand, etwas hinter dem Spalt.

Substanzen, die bei Zimmertemperatur untersucht werden sollten, befanden sich in einer Zelle, die aus einem etwa 2 mm dicken Glasring zwischen zwei planparallelen Verschlußplatten aus Quarz bestand. Galt es aber, die zu untersuchenden Substanzen abzukühlen, so waren sie in einem Quarzreagenzglas enthalten und wurden mit diesem in das in einem Quarzbecherglas bzw. Dewar-Gefäß aus Quarz befindliche Temperaturbad eingetaucht. In Kontrollaufnahmen, die unter sonst gleichen Bedingungen mit leerem Reagenzglas ausgeführt wurden, ergab es sich, daß die Quarzgefäße zwar für sich auch fluorescierten, aber in einem ganz anderen Spektralgebiet als die Substanzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden. Es ließ sich daher die Fluorescenz der letzteren leicht von der Quarzfluorescenz unterscheiden. Eine entsprechende Kontrollaufnahme mit der leeren Zelle zeigte, daß deren Fenster aus kristallinem Quarz überhaupt nicht fluorescierten. Die Belichtungszeiten variierten zwischen $1^1/_2$ und 8 Stunden.

Ergebnisse.

Bei Zimmertemperatur wurde das Benzol im reinen flüssigen Zustand und in Lösungen von 30 Proz., 12 Proz., 4 Proz. 1 Proz., 0,3 Proz. und 0,1 Proz. (Volumenprozente) Konzentrationen in Alkohol auf Fluorescenz untersucht. Es ergab sich dabei, daß das reine ungelöste Benzol nur äußerst schwach fluoresciert. Zunächst nimmt dann mit zunehmender Verdünnung die Fluorescenzfähigkeit rasch zu, erreicht aber schon bei etwa 12 Proz. praktisch ihr Maximum und zeigt dann eine große Unabhängigkeit von der Konzentration bis zu etwa 0,3 Proz. Mit noch weiter zunehmender Verdünnung, wo nicht mehr genügend Benzol in der Zelle vorhanden ist, um das ganze zur Fluorescenzerregung wirksame Licht überhaupt erst zu absorbieren, nimmt die Fluorescenzhelligkeit naturgemäß wieder rasch ab. Analoges wurde auch von Ley und Engel-

hardt (7) im Falle des gelösten Phenols beobachtet. Hier ist aber bei der von diesen Forschern verwandten Starkschen Versuchsanordnung (Bestrahlung von der Seite) die Schwäche der Fluorescenz bei konzentrierten Lösungen mindestens zum Teil auf Absorption zurückzuführen.

Bei geringer Konzentration sind von Dickson (8) und später von Henri folgende Fluorescenzbanden beobachtet worden (λ in A.-E.):

Dickson (Kanten) =	2599,	2635,	2679,	2754,	2827,	2910
Henri (Maxima) . . =		2659,	2701,	2766,	2847,	2917, 3005

Nach der Ausphotometrierung dieser Banden von Henri sind die vier Banden mit Maximis 2701, 2766, 2847, 2917 weitaus die kräftigsten, und von diesen wurden in vorliegender Arbeit die ersten drei beobachtet. Die vierte läßt sich bei der hier angewandten Versuchsanordnung (welche für verdünnte Lösungen viel weniger günstig ist als die Starksche) wegen der allgemeinen Schwärzung der Platte in dieser Gegend nicht mehr erkennen. Die ausgemessenen Wellenlängen der Kanten dieser drei Banden (vgl. Tab. 4) sind mit den von Dickson an-

Tabelle 4

	Konzentration	λ (A.-E.)	$1/\lambda$ (cm^{-1})	Diff.
Lösung in Alkohol . . .	4 %	2679	37330	
		2753 ± 2	36320	1010
		2829	35340	980
	12 %	2682	37290	
		2755 (?)	36290	1000
		2831	35320	970
	30 %	2684	37260	
		2760	36230	1030
		2832	35310	920
Reines flüssiges Benzol (sehr unscharf abgegrenzt)		2686	37240	
		2760	36230	1010
		2834	35290	940
		2915 (Dickson)	34300	990
Festes Benzol bei 0° . . .		2686	37240	
		2761	36220	1020
		2837	35240	980
		2920 (?)	34240	1000

(Die Fragezeichen deuten darauf hin, daß die Ausmessung der betreffenden Kanten durch kräftige Hg-Linien in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft erschwert worden ist.)

gegebenen in durchaus befriedigender Übereinstimmung. Die Kante der mittleren Bande koinzidiert leider gerade mit einer kräftigen Hg-Linie (2753) und läßt sich daher nicht mit derselben Genauigkeit bestimmen wie die beiden anderen.

Rechnet man die Wellenlängen dieser Bandkanten in Wellenzahleinheiten um, so findet man, daß jede Bandkante gegen die erste kräftigste Bande der entsprechenden Bandengruppe des Dampfes um denselben Betrag von 160 Wellenzahleinheiten (cm^{-1}) nach dem Sichtbaren zu verschoben ist. Bei steigender Konzentration nimmt diese Verschiebung immer mehr zu (vgl. Figg. 3d—g) bis zu etwa 250 Einheiten für reines flüssiges Benzol. Es können allerdings hier die Messungen nicht mehr mit derselben Genauigkeit ausgeführt werden wie bei verdünnten Lösungen, da mit zunehmender Konzentration gleichzeitig die Abgrenzung der Banden progressiv unschärfer wird. Wie aus der Tabelle 4 ersichtlich, bleibt jedoch bei allen Konzentrationen innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit dieselbe Frequenzdifferenz von 1000 Wellenzahleinheiten bestehen, welche auch für entsprechende Banden verschiedener Bandengruppen des Dampfes charakteristisch ist. Eine analoge Verschiebung des Fluorescenzgebietes nach längeren Wellen zu bei wachsender Konzentration ist von Ley und Engelhardt bei der Fluorescenz des gelösten Phenols beobachtet worden.

Die Fluorescenz des reinen flüssigen Benzols, welche, wie schon bemerkt, äußerst schwach ist, ist gegen bloße Temperaturänderungen zwischen Zimmertemperatur und 0° völlig unempfindlich. Wird dagegen auf 0° unterkühltes Benzol (Gefrierpunkt = 5,48°) zum Erstarren gebracht, so bleiben die Banden zwar in ihren spektralen Lagen ziemlich unverändert, werden aber gleichzeitig wieder bedeutend schärfer abgegrenzt und außerordentlich viel kräftiger — es wird beim Erstarren die Fluorescenz plötzlich wieder auf etwa dieselbe Helligkeit gebracht wie in verdünnten alkoholischen Lösungen. Bei Herabsetzung der Temperatur des festen Benzols konnte bis zu —50° keinerlei weitere Änderung in der Fluorescenz festgestellt werden. Das Emissionsspektrum des festen Benzols zwischen 0° und —50° wird in der Fig. 1c, Taf. I photographisch abgebildet und in Fig. 3c graphisch dargestellt. Die Bandkanten sind in der Tabelle 4 eingetragen.

Daß die spektrale Verschiebung der Fluorescenzbanden des festen Benzols gegen die entsprechenden Bandengruppen des Dampfes ungefähr gleich ist derjenigen des reinen flüssigen Benzols, unterstützt die schon an sich naheliegende Annahme, daß die genannte Verschiebung in erster Linie von den gegenseitigen Nähewirkungen der Benzolmoleküle herrührt; denn die räumliche Konzentration derselben ist in beiden Fällen praktisch dieselbe. Da auch eine solche Verschiebung der Banden selbst in den verdünntesten alkoholischen Lösungen existiert, ist zu folgern, daß auch Alkoholmoleküle durch ihre elektrischen Kraftfelder auf den Emissionsvorgang störend wirken, obwohl in geringerem Maße als die Benzolmoleküle es tun. Das Fehlen einer Struktur der breiten Banden wäre in allen drei Fällen darauf zurückzuführen, daß diese Störungen infolge der Wärmebewegungen und der unendlich vielen Konfigurationsmöglichkeiten unter den Molekülen innerhalb mehr oder weniger weiten Grenzen variieren können. Die relativ schärfere Abgrenzung der Banden im festen gegenüber denen im flüssigen Zustande läßt sich dadurch erklären, daß durch die mit dem festen Zustande zusammenhängende eingeschränktere Bewegungsfreiheit der Moleküle den genannten Störungen weniger Spielraum gelassen wird.

Da das Benzol im kristallisierten Zustand sehr starke Fluorescenz aufweist, im Gegensatz zu seinem Verhalten im reinen flüssigen Zustand, lag die Vermutung nahe, daß sich auch andere aromatische Substanzen analog verhalten würden. In der Tat stellte sich heraus, daß bei vier unter den einfacheren Benzolderivaten beliebig herausgegriffenen Substanzen, nämlich o- und p-Xylol, o- und m-Kresol, sich ganz entsprechende Erscheinungen beobachten lassen wie bei Benzol.

In der Fluorescenz des reinen flüssigen p-Xylols bei 0° kann man zwei Banden mit kurzwelligen Kanten bei etwa 2758 und 2814 Å.-E. erkennen. Diese Kanten lassen sich nicht sehr genau messen, da sie sehr unscharf abgegrenzt sind. Wird nun das Xylol, welches im flüssigen Zustand bei 0° stark unterkühlt ist (Gefrierpunkt = + 15°) zum Erstarren gebracht, so treten bei derselben Temperatur diese Banden, deren Lage unverändert bleibt, beträchtlich lichtstärker auf, und es läßt sich noch eine weitere schwache Bande erkennen, deren kurz-

wellige Kante bei ungefähr 2700 Å.-E. liegt. Vergleicht man diese Bandkanten mit denen, die von einer verdünnten alkoholischen Lösung emittiert werden, so sieht man, daß auch hier jene gegen diese nach dem Sichtbaren zu verschoben sind:

Alkoholische Lösung (Dickson) . . . = 2681, 2739, 2801, 2865 Å.-E.
Reine feste Substanz . . . . . = 2700, 2758, 2814 Å.-E.

Im Falle von o-Xylol ist keine gute Übereinstimmung zwischen den Dicksonschen Banden und den in dieser Arbeit gemessenen. Hier sind die Banden noch unschärfer abgegrenzt als die des p-Xylols. Wird das o-Xylol zum Einfrieren gebracht und bei etwa -50^0 beobachtet, so werden auch hier die Banden etwas kräftiger (dieses Phänomen ist bei den Xylolen nicht so ausgesprochen wie beim Benzol), und es tritt noch eine dritte Bande in der Umgebung von 2815 Å.-E. hinzu. Nach den von mir ausgeführten Messungen sind die Bandkanten des o-Xylols folgende (λ in Å.-E.):

4 Proz. alkoholische Lösung . . . . . λ = 2717, 2770
Reine Flüssigkeit . . . . . λ = 2727, 2771
Festes o Xylol bei -50^0 . . . . . λ = 2722, 2771, 2815 (?)

Ganz entsprechende Versuche sind auch mit m- und o-Kresol ausgeführt worden. Metakresol, ebenso wie p-Xylol, fluoresciert bei 0^0 im festen Zustand kräftiger als bei derselben Temperatur im flüssigen Zustand. Noch viel größer aber ist der entsprechende Gegensatz bei Orthokresol. Obwohl die Fluorescenz des festen o-Kresols bei Zimmertemperatur sich schon nach einstündiger Exposition auf der Platte deutlich zeigte, war bei einer Aufnahme mit der reinen Flüssigkeit trotz mehrstündiger Exposition überhaupt nichts von einer Fluorescenz zu erkennen. Als 4proz. Lösung in Alkohol aber fluoresciert das o-Kresol wieder einigermaßen kräftig. Bei beiden Kresolen ist die Abgrenzung der Banden ziemlich unscharf, und es werden daher deren (kurzwelligen) Kanten nur in $\mu\mu$ statt in Å.-E. angegeben:

Metakresol, fest und flüssig		282,	286—7,	297
Orthokresol, fest	277,	282,		297
Orthokresol in Alkohol . . .		282.		

Metaoxybenzoesäure ist nur als feste Substanz untersucht worden, wobei es sich ebenso wie bei den anderen Substanzen

ergab, daß sie kräftig fluoresciert. Das Leuchten ist am stärksten zwischen 375 und 500 $\mu\mu$ und etwas schwächer zwischen 366 und 375 $\mu\mu$.

Weiter wurde gezeigt, daß auch das zweikernige Naphthalin, ebenso wie die bereits besprochenen einkernigen Substanzen (und wie bekanntlich das dreikernige Anthrazen) im festen Zustand fluoresciert; die Banden liegen im langwelligen Ultraviolett, also in demselben Spektralgebiet, wo es als Lösung fluoresciert. Um zunächst an das schon Bekannte anzuschließen, wurde die Fluorescenz einer 1proz. Lösung in Alkohol photographiert, und es ließen sich dabei acht nach beiden Seiten ziemlich scharf abgegrenzte Banden (vgl. Fig. 4d) erkennen. Die Übereinstimmung mit den Messungen von Dickson läßt vielleicht noch zu wünschen übrig. Die Fluorescenz von Naphthalin im festen Zustand ist ungefähr ebenso kräftig wie die der alkoholischen Lösung, und der Verlauf der Banden ist in beiden Fällen ähnlich, wobei nur das ganze Bandensystem des festen Naphthalins gegen das der gelösten Substanz um 2—3 $\mu\mu$ nach größeren Wellenlängen hin verschoben ist. Die hier ausgemessenen Banden sind in der Tab. 5 eingetragen und in der Fig. 4d, e graphisch dargestellt. Zum Vergleich mit den von Dickson[1]) angegebenen Lagen der Bandkanten sind letztere auch in der Tabelle eingetragen.

Schließlich wurde auch nach einer Oberflächenfluorescenz von Eosin und Fluorescein — die ja bekanntlich als Lösungen sehr kräftig fluorescieren — in ihren festen Zuständen gesucht. Es wurden dazu alkoholische Lösungen dieser Substanzen auf Glasplatten eingedampft. In keinem der beiden Fälle aber gelang es, trotz mehrstündiger Expositionen die geringste Andeutung eines Leuchtens in irgendeinem Teile des Spektrums festzustellen.

Da die hier untersuchten, aus der Unzahl der aromatischen Verbindungen beliebig herausgegriffenen Substanzen alle bis

---

1) Wie beim gelösten Benzol, konnte auch bei einer Naphthalinlösung, wegen der von dem vielen zerstreuten Licht verursachten allgemeinen photographischen Schwärzung, nicht alle Banden beobachtet werden, welche Dickson mit seiner für verdünnte Lösungen viel günstigeren Starkschen Anordnung beobachten konnte.

auf die chemisch komplizierten Eosin und Fluorescein im festen Zustande kräftig fluorescieren, ist es wahrscheinlich, daß sich die Regel als ganz allgemein gültig herausstellen würde, daß bei geeigneter Erregung solche einfachere Benzolderivate, die in verdünnten Lösungen fluorescenzfähig sind, diese Eigenschaft auch als feste Substanzen zeigen würden.

Tabelle 5.

Fluorescenzbanden des Naphthalins.

Alkoholische Naphthalinlösung (λ in Å.-E.)	Dickson (Kanten)	Festes Naphthalin
	3000	
	3046	
3098—3119	3098	
3145—3170	3142	3163 —3187
3189—3222	3191	3214 —3240
3238—3259	3235	3258(?)—3294(?)
3298—3326	3292	3307(?)—3334
3350—3373	3340	3369 —3406
3396—3412	3386	3421 —3445
3452—3492	3447	
3512—3534	3498	
	3558	
	3627	
	3654	

In einem Kristall, in welchem eine geordnete räumliche Verteilung der Moleküle untereinander besteht, können wohl nur die Wärmebewegungen derselben daran schuld sein, daß die in irgendeinem Augenblick von verschiedenen Molekülen durch die elektrischen Kraftfelder ihrer Nachbarn erlittenen Störungen nicht alle gleich sind, und daß dadurch in gewissen Fällen, wie beim Benzol, im festen Zustande den aus schmalen Einzelbanden bestehenden Bandengruppen des Fluorescenzspektrums des Dampfes nur breite strukturlose Banden gegenüberstehen. Es wäre also zu erwarten, daß mit genügend starker Abkühlung die durch dieselbe hervorgerufene Einschränkung der Molekülbeweglichkeit wiederum ein Zerfallen dieser breiten Banden in relativ schmale Einzelbanden zur Folge haben würde, ähnlich, wie es bei den festen Uranylsalzen vorkommt. Ein entsprechender Versuch wurde daher mit Benzol ausgeführt. Es wurde dabei das in einem Quarzreagenzglas enthaltene Benzol in flüssige Luft eingetaucht, welche

sich ihrerseits in einem Dewargefäß aus Quarz befand. Nach kurzer Exposition zeigten sich auf der Platte in dem gewöhnlichen ultravioletten Fluorescenzgebiet des Benzols eine große Anzahl relativ schmaler Banden (Fig. 2a, Taf. I). Der Verlauf dieser Banden, deren Wellenlängen in Tab. 6 eingetragen sind, erinnert durchaus (vgl. Fig. 3a, b) an den derjenigen des Dampfes

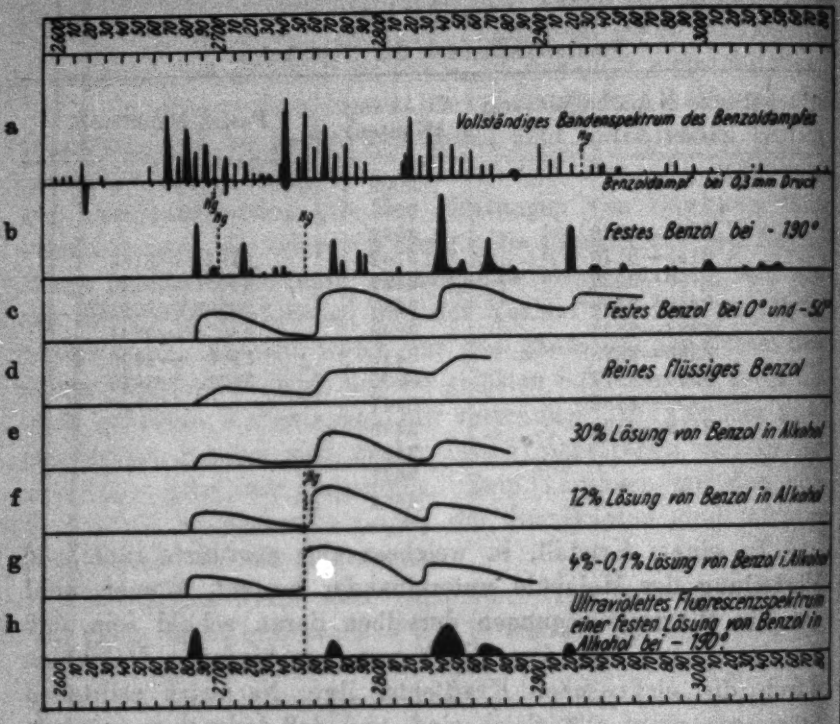


Fig. 8. Fluorescenzspektren des Benzols.

bei höheren Drucken und es ließen sich die Banden des festen Benzols bei tiefer Temperatur als aus den Dampfbanden entstanden denken durch eine regelmäßige Verschiebung der letzteren um etwa 240 Wellenzahleinheiten (cm^{-1}) nach dem Sichtbaren zu. Hinsichtlich der Intensitätsverteilung ist das vom Benzol bei tiefer Temperatur emittierte Bandenspektrum mit dem, welches vom Dampf emittiert wird, zwar nicht in völliger Übereinstimmung; doch gibt es die Hauptzüge desselben wieder. Ob indessen diese Banden ganz auf dieselbe Weise entstehen, wie die des Dampfes, ist zum mindesten

zweifelhaft; denn nach unseren heutigen Kenntnissen über den Aufbau kristallisierter Körper erscheint es als ganz ausgeschlossen, daß die Moleküle des festen Benzols rotieren könnten. Dagegen ist nach der neueren Bandentheorie die Feinstruktur einer Dampfbande auf Molekülrotationen zurückzuführen. Leider ist allerdings in den bisherigen Aufnahmen der Fluorescenzbanden des Dampfes nur wenig von ihrer Feinstruktur zu erkennen. Abgesehen allenfalls von den Gruppen

$$\left.\begin{matrix}2738\\2740\\2741\end{matrix}\right\}, \quad \left.\begin{matrix}2814\\2816\\2819\end{matrix}\right\} \text{ und } \left.\begin{matrix}2948\\2950\end{matrix}\right\},$$

welche vielleicht zusammengehörende Linien einzelner Banden sind, verfließt bei dem bisher verwandten spektralen Auflösungsvermögen die Feinstruktur in noch unaufgelöste scheinbar kontinuierliche Teilbanden. Während aber diese im Dampf, so wie es für das Absorptionsspektrum schon nachgewiesen wurde, in Wahrheit aus zahlreichen Einzellinien zusammengesetzt sein dürften, wäre zu erwarten, daß, wenn die Temperatur noch wesentlich unter — 190° herabgesetzt würde, die „Banden" des *festen* Benzols, die vermutlich nichts anderes sind als verbreitete Nullinien, sich in relativ wenige scharfe, schmale Linien zusammenziehen würden.

Tabelle 6

Intensitätsmitten der Emissionsbanden des reinen festen Benzols bei tieferer Temperatur. (λ in Å.-E.)

F	*E*	*D*	*C*	*B*
2686		2838	2920	3005
2696	2771	2851	2934	
	2777			3028
	2787	2867		3038
2715	2791		2952	3050
2720				
2728		2883		
2735	2812			
2740			2979	
2744			2984	

Die Banden des festen Benzols bei — 190° sind offenbar von ganz anderer Natur als die von Kowalski (9) entdeckten, viel weiter nach größeren Wellenlängen zu gelegenen Banden der „progressiven" Phosphorescenz einer eingefrorenen alkoholischen Benzollösung bei tiefer Temperatur. Nach einem

etwaigen Leuchten des reinen festen Benzols im Gebiet der Kowalskischen progressiven Phosphorescenz ist auch gesucht worden, jedoch ohne Erfolg, obwohl sich die Kowalskischen Banden ganz deutlich auf Aufnahmen zeigten, die bei gleicher Expositionsdauer mit einer eingefrorenen Lösung von Benzol in Alkohol gemacht wurden. Es lassen sich übrigens bei einer solchen festen Lösung neben den Banden der progressiven Phosphorescenz auch einige wenige schmalere Banden im gewöhnlichen ultravioletten Fluorescenzgebiet des Benzols beobachten (vgl. Fig. 3h), welche den breiten Banden einer flüssigen Lösung zu entsprechen scheinen. Während also bei einer eingefrorenen alkoholischen Benzollösung das Charkteristische an der Emission die Kowalskische progressive Phosphorescenz ist, tritt diese bei der reinen Substanz ganz zurück, dagegen läßt sich hier in dem gewöhnlichen Fluorescenzgebiet des Benzols ein durchaus an die Dampffluorescenz erinnerndes Bandensystem beobachten.

In noch zwei anderen Fällen — denen des p-Xylols und des Naphthalins — ist das von der reinen Substanz bei tiefer Temperatur emittierte Leuchten untersucht worden. Auch hier hat die starke Abkühlung zur Folge, daß die bei gewöhnlichen Temperaturen zu beobachtenden kontinuierlichen Banden in eine Anzahl relativ schmaler Einzelbanden zerfallen, fünf bei p-Xylol und sechzehn bei Naphthalin (Fig. 2b, Taf. I). Die Wellenlängen (in Å.-E.) der Intensitätsmaxima dieser Banden sind:

bei p-Xylol . . 2783, 2832, 2866, 2902, 2935;

bei Naphthalin { 3220, 3233, 3276, 3303, 3328, 3375, 3400, 3433, 3464, 3491, 3536, 3564, 3603, 3629, 3711, 3742.

Hier ist aber das Verhältnis zwischen kontinuierlichen Banden bei höheren Temperaturen und den Einzelbanden bei tiefer Temperatur lange nicht so einfach wie im Falle des Benzols (vgl. Figg. 4b und c, 4e und f).

Bei Herabsetzung der Bewegungsfreiheit der Moleküle einer gelösten fluorescierenden Substanz läßt sich bekanntlich in zahlreichen Fällen deren Fluorescenz in Phosphorescenz überführen. Es ist daher auch fest eingefrorenes Benzol bei 0° auf ein etwaiges Nachleuchten untersucht worden. Hierzu diente ein einfaches Becquerelsches Phosphoroskop; zwischen

den beiden mit sektorförmigen Ausschnitten versehenen, auf einer Achse montierten Blechscheiben desselben befand sich

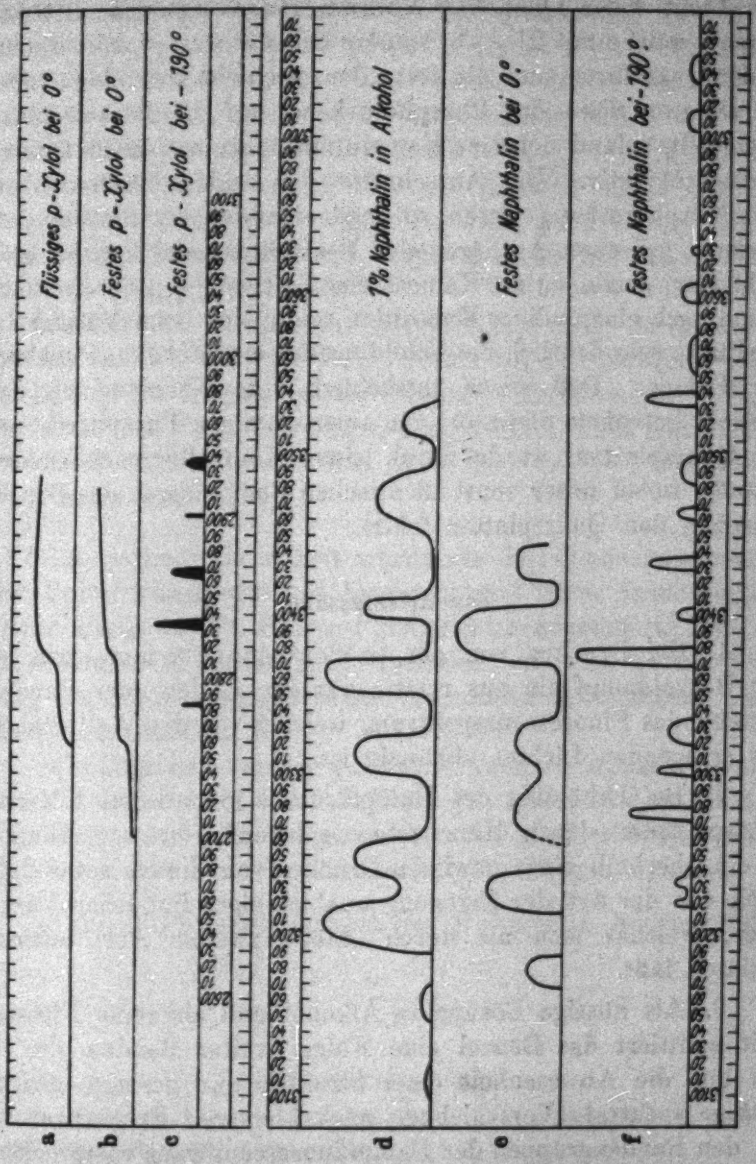


Fig. 4. Fluorescenzspektren von p-Xylol und Naphthalin. (Alle Wellenlängen in Ångströmeinheiten)

das Benzol, welches als eine 0,1 mm dicke Schicht zwischen zwei planparallelen Quarzplatten eingefroren war. Das Ganze, gegen das Eindringen von Wasser von den Seiten geschützt,

war in ein Eis und Wasser enthaltendes Glasgefäß eingetaucht, welches vorne und hinten mit Quarzfenstern versehen war. Das Licht einer Quarz-Hg-Wolfram Heraeusschen „Punktlampe", welche mit $2^1/_2$—3 Ampère belastet war, wurde mittels zweier Quarzlinsen auf die feste Benzolschicht abgebildet. Auf der anderen Seite des Phosphoroskops, auf die Benzolschicht eingestellt, befand sich eine Kamera mit achromatischem Quarz-Flußspatobjektiv. Die Ausschnitte der beiden Blechscheiben des Phosphoroskops waren so gegeneinander verschoben, daß jedesmal zwischen Aufhören der Bestrahlung des Benzols und Aufdecken desselben zur Kamera eine Zeit von $^1/_{1500}$ Sek. verfloß. Schon nach einstündiger Exposition zeigte sich beim Entwickeln der Platte sehr deutlich die Abbildung des leuchtenden „Punktes" der Lampe. Daß diese tatsächlich vom Nachleuchten des Benzols herrührte und nicht von einer etwaigen Phosphorescenz der Quarzplatten, wurde durch einen Kontrollversuch sichergestellt, wobei unter sonst identischen Bedingungen das Benzol zwischen den Quarzplatten fehlte.

Zusammenfassung

1. Bei Drucken von der Größenordnung 1 mm emittiert der Benzoldampf ein aus relativ wenigen Linien oder Banden bestehendes Fluorescenzspektrum, welches von der Wellenlänge des erregenden Lichtes abhängig ist.

2. Bei Erhöhung des Dampfdruckes geht dieses Fluorescenzspektrum durch Hinzutreten zahlreicher neuer Banden in ein oberhalb eines gewissen Druckes von diesem sowohl als auch von der Art der Erregung unabhängiges Bandenspektrum über, welches sich als durch „Stöße zweiter Art" bedingt erklären läßt.

3. Als flüssige Lösung in Alkohol und als reine Flüssigkeit emittiert das Benzol eine Folge breiter Banden, die — bis auf die Abwesenheit einer Struktur und geringe, gleichmäßige spektrale Verschiebung nach kleineren Frequenzen zu — den Bandengruppen der Dampffluorescenz ganz entsprechen. Diese Verschiebung der Fluorescenzbanden nimmt mit wachsender Konzentration zu, und in sehr konzentrierten Lösungen werden die Banden relativ lichtschwach und unscharf abgegrenzt.

4. Wird reines flüssiges Benzol ohne Herabsetzung der Temperatur zum Kristallisieren gebracht, so wächst die Fluoreszenzhelligkeit um ein Vielfaches, und gleichzeitig werden die Bandkanten wieder ebenso scharf begrenzt wie bei verdünnten alkoholischen Lösungen. Die Emission des festen Benzols weist ein deutlich erkennbares Nachleuchten auf.

5. Einige einfachere Benzolderivate, wie die Xylole und Kresole, welche im reinen flüssigen Zustand kaum merklich fluorescieren, weisen, in voller Analogie zum Benzol selbst, sehr starke Fluorescenz auf, wenn man sie bei den gleichen Temperaturen kristallisieren läßt.

6. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zerfallen die breiten Banden, die vom festen Benzol bei 0° emittiert werden, in eine große Anzahl relativ schmaler Einzelbanden. Dieses Spektrum zeigt mit demjenigen des Dampfes große Ähnlichkeit, In dieser Hinsicht verhalten sich auch p-Xylol und festes Naphthalin ganz analog.

Die vorliegende Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Universität Berlin auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Peter Pringsheim ausgeführt, dem ich für das stets fördernde große Interesse, mit dem er den Fortgang der Untersuchungen begleitete, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen möchte.

Ein Teil der bei der Arbeit verwandten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die Herr Prof. Pringsheim dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik verdankt.

Berlin, Physikal. Institut der Universität, Februar 1926.

Literaturverzeichnis

1) L. S. McDowell: The fluorescence and absorption of anthracene. Phys. Rev. 26. S. 155. 1908.

2) W. H. McVicker and J. K. Marsh: The fluorescence spectrum of benzene vapour. Journ. Chem. Soc. 123. S. 820. 1923.

3) J. K. Marsh: Studies in fluorescence spectra. Journ. Chem. Soc. 123. S. 3315. 1923.

4) Peter Pringsheim und A. L. Reimann: Über die Fluorescenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung. Ztschr. f. Phys. 29. S. 115. 1924.

5) V. Henri: Étude des spectres d'absorption et de fluorescence du benzène. Journ. de Phys. et le Radium (6) 3. S. 181. 1922.

6) J. K. Marsh: Emission band spectra of aromatic compounds, 1 und 2. Phil. Mag. (6) 49. S. 971, 1206. 1925.

7) H. Ley und K. v. Engelhardt: Über die ultraviolette Fluorescenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen. Ztschr. f. Phys. 74. S. 1. 1910.

8) H. Dickson: Über die ultraviolette Fluorescenz des Benzols und einiger seiner Derivate. Ztschr. f. wiss. Photogr. 10. S. 166. 181. 1912.

9) J. Kowalski: Untersuchungen über Phosphorescenz organischer Verbindungen bei tiefer Temperatur. Physikal. Ztschr. 12. S. 956. 1911.

(Eingegangen 2. März 1926.)

5. *Über den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum und in Abhängigkeit vom Druck; von Otto Rietschel*

(Leipziger Dissertation)

A. Einleitung

Die Frage, ob der lichtelektrische Effekt an Metallen lediglich Funktion der Metalle oder auch Funktion der den Metallen anhaftenden Gase sei, ist im Laufe der physikalischen Erforschung des Effektes verschieden beantwortet worden. Die einen weisen dem Metall die lichtelektrische Eigenschaft zu; der Photoeffekt wäre dann am gasfreien Metall und im gasfreien Raume am reinsten. Gase stören den reinen Photoeffekt. Wo sie vergrößernd wirken, ist dies sekundärer Jonisation zuzuschreiben. Für diese Auffassung, daß der Photoeffekt ein Metalleffekt sei, waren wohl zunächst die im äußersten Vakuum ausgeführten Untersuchungen von Hrn. Lenard ausschlaggebend. In einem späteren Aufsatz unterstreicht er seine früheren Ergebnisse: „Diese (lichtelektrische) Erzeugung von Kathodenstrahlen erwies sich als unabhängig vom Vorhandensein eines Gases.“ [1])

Demgegenüber wurde vor allem auf der 85. Naturforscherversammlung in Wien dem Einfluß des Gases eine ausschlaggebende Bedeutung beigelegt. Die Herren Pohl und Pringsheim formulieren diese Ansicht folgendermaßen: „Manchmal will es uns scheinen, als handele es sich bei dem ganzen normalen Effekt überhaupt um einen sekundären Vorgang, als entstamme die Energie der Elektronen dem Lichte nicht direkt, sondern auf dem Umwege über irgendeinen, vielleicht halbchemischen Prozeß in der gasbeladenen Oberflächenschicht des Metalles.“ [2]) Die Frage, ob ein „halbchemischer Prozeß“ bei der Auslösung lichtelektrischer Elektronen mitwirke, war schon

1) Lenard, Ann. d. Phys. 8. S. 149. 1902.
2) Pohl und Pringsheim, Phys. Zeitschr. 14. S. 1113. 1913.

etwas früher von Hrn. Hallwachs aufgeworfen worden, und der oben zitierte Satz gab ihm Gelegenheit, die neuere Ansicht der älteren gegenüber zu charakterisieren: „Es hat sich nun die Meinung gebildet, als ob es sich bei den lichtelektrischen Dingen um etwas handle, was direkt auf das Metall gehe, und daß das Gas nicht mitspiele. Man glaubt, man arbeite im Vakuum. Das ist für den Außenraum noch richtig, aber für die Oberfläche wissen wir nichts vom Vakuum, da arbeiten wir in einem Gemisch von Gas und Metall. Es hat sich nun seit kurzem ein starker Einfluß des Gases nachweisen lassen.“ [1]) Versuche an Kaliumzellen gaben schließlich die Veranlassung, die Auffassung des wesentlichen Anteils des Gases als die wahrscheinlichere herauszuheben. „Jedenfalls ist das Ergebnis der ganzen Folge der eingangs erwähnten Arbeiten, daß die alte Grundfrage, ob die auf den Körperraum bei den festen Körpern stattfindende lichtelektrische Wirkung lediglich auf den letzteren erfolgt, verneint und dahin beantwortet, daß die Wirkung stattfindet auf das Gasmetall bzw. allgemeiner auf das Gemisch von Körper mit aufgenommenem Gas.“ [2]) Ferner war festgestellt worden, daß „das Vorhandensein von Gas eine notwendige Bedingung merklicher Lichtelektrizität“ [3]) sei, daß „die als *primär* erkannte Mitwirkung des Gases“ [4]) so weit gehe, daß „ohne Gas die Lichtelektrizität verschwinde.“ [5]) Diese bereits 1912 angedeutete, in bezug auf Kaliumzellen ausgesprochene äußerste Konsequenz wurde 1920 auch an Platinelektroden, welche sich in einem versilberten Glasgefäße befanden, von den Herren Sende und Simon [6]) gezogen. Diese Versuche konnten deshalb als besonders beweiskräftig gelten, da das Platin die Anwendung höherer Temperaturen für die Entgasung gestattet und die Evakuierungstechnik im allgemeinen den Stand der Gegenwart erreicht hatte. Ihre Experimente

1) Hallwachs, Phys. Zeitschr. 14. S. 1114. 1913.

2) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 118. 1914.

3) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 117. 1914.

4) Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 14. S. 687. 1912.

5) Wiedmann und Hallwachs, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16. S. 112. 1914.

6) Sende und Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 697. 1921.

an Platin zeigen alle, daß die Lichtelektrizität Funktion des Gasgehaltes ist: Eine kurze, kräftige Entgasung steigert den lichtelektrischen Effekt außerordentlich, weil die auf dem Metall sitzende, den Elektronenaustritt hindernde Gasschicht entfernt worden sei. Weitere Entgasung, d. h. weiteres Glühen, vermindert in ganz steilem Abfall den lichtelektrischen Effekt auf einen ganz geringen Wert, bis auch dieser im Verlauf des Glühprozesses praktisch verschwindet. Die Untersuchung gipfelte in der Behauptung, „daß für 99,9 Proz. der im Maximum beobachteten Lichtelektrizität Vorhandensein von Gas im Metall notwendige Bedingung ist, so daß man sagen kann: Im Gebiet der Wellenlängen der Quarzquecksilberlampe findet auf entgastes Metall lichtelektrische Wirkung noch nicht statt.“[1]) Die gleiche Anschauung wird in einer folgenden Arbeit von Hrn. Suhrmann, der mit spektral zerlegtem Licht arbeitet, vertreten, nämlich „daß im Bereich der von einer Quarzquecksilberlampe ausgestrahlten Wellenlängen von der Lichtelektrizität der Metalle selbst nur dann gesprochen werden kann, wenn darunter Gasmetalle und nicht gasfreie Metalle verstanden werden.“[2]) Ausdrücklich wird hervorgehoben, daß die Einwirkung der Gase auf den lichtelektrischen Grundvorgang erwiesen sei. In der gleichen Richtung bewegen sich auch die Gedanken von Hrn. Wiedmann in einer Schlußbetrachtung zu den lichtelektrischen Arbeiten seit 1914.[3]) Neuere Veröffentlichungen von Hrn. Suhrmann lassen allerdings noch Raum für eine modifizierte Auffassung gegenüber der früher vertretenen Theorie. Er spricht sich dahin aus, daß vorhandenes Gas die thermische und vermutlich auch die lichtelektrische Elektronenemission „begünstigt“. „Dies schließt natürlich nicht aus, daß ein stark entgastes Metall auf beide Arten noch Elektronen auszusenden vermag, aber das gasbeladene Metall verfügt über mehr freie Elektronen und emittiert deshalb besser.“[4]) Eine Stellungnahme zur vorliegenden Frage, inwiefern der lichtelektrische Effekt der Metalle primär mit dem Gasgehalt zusammenhängt, ist in

1) Sende und Simon, Ann. d. Phys. 65. S. 719. 1921.
2) Suhrmann, Ann. d. Phys. 67. S. 83. 1922.
3) Wiedmann, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. XIX. S. 129. 1922.
4) Suhrmann, Zeitschr. f. Phys. 13. S. 82. 1923.

letzterer These vermieden worden. In gleicher Richtung liegen auch die Ergebnisse von Hrn. Herrmann. Er gibt zu, daß ein vollkommen entgastes Metall wohl noch lichtelektrische Elektronenemission geben könne, daß aber die hierfür in Betracht kommende erregende Wellenlänge sehr weit nach dem Ultraviolett zu gelegen sein müsse, „so daß wenigstens bei Platin das eine Quarzplatte durchdringende Ultraviolett für die einwandfreie Klärung dieser Frage nicht genügen dürfte.“ [1])

Als dasjenige Gas nun, welches vorzugsweise für den lichtelektrischen Effekt in Betracht kommt, wird Wasserstoff bezeichnet. Hr. Janitzky hält es für möglich, daß die lichtelektrischen Elektronen überhaupt nur Gaselektronen sein dürften. [2])

Aus der Reihe von Arbeiten, welche das Problem: Lichtelektrischer Effekt in Abhängigkeit vom Gasgehalt, behandeln, aber zu entgegengesetztem Resultat, wie Hr. Hallwachs und seine Schüler, kommen, sei die von Hrn. Welo [3]) erwähnt. Als lichtelektrische Elektrode diente wieder Platin, welches nach und nach bis zu 45 Stunden geglüht und entgast wurde. Der Effekt zeigt nach etwa 9 Stunden ein Maximum, nachdem er ein Minimum durchlaufen hat. Das Maximum bleibt und ist etwa so groß, wie es war, als die Oberflächengasschicht entfernt worden war. Dieses Ergebnis scheint dafür zu sprechen, daß der lichtelektrische Effekt schließlich Metalleffekt geworden ist. Jedoch ist einzuwenden, daß das Versuchsrohr an dem einen Ende durch einen mit Pizein eingekitteten Metallstopfen verschlossen worden war und somit nicht entfernt den Anforderungen entsprach, die an Hochvakuumexperimente zu stellen sind. Außerdem ist von Hrn. Herrmann festgestellt worden, daß ähnliche Kurven zu erhalten sind, wenn zwischen Hochvakuumpumpe und Photozelle keine Gasfalle benutzt wird; die Resultate sind also zum mindesten durch Quecksilberdampf in der Zelle gefälscht. [4])

---

1) Herrmann, Ann. d. Phys. 77. S. 503. 1925.
2) Janitzky, Zeitschr. f. Phys. 31. S. 294. 1925.
3) Welo, Phil. Mag. 45. S. 593. 1923.
4) Herrmann, Ann. d. Phys. 77. S. 522. 1925.

Gegenüber diesen widersprechenden Auffassungen wies Hr. Marx gelegentlich des Hallwachsschen Vortrags auf der 86. Naturforscherversammlung in Nauheim auf die Möglichkeit hin, daß bei fortschreitender Entgasung der Elektronenaustritt durch ein Minimum gehen könne, daß dieses Minimum bei relativ „gutem" Vakuum erreicht würde, daß aber bei dem höchsten, überhaupt erreichbaren, Vakuum das Minimum überschritten würde und ein erneuter Anstieg des lichtelektrischen Effekts beim höchst erreichbaren Vakuum einträte, welcher als reiner Metalleffekt anzusprechen sei.[1]) Eingehender hat Hr. Marx diese Ansicht in seinem Handbuch, im Nachtrag zum Bande „Lichtelektrizität", dargelegt, wobei er besonders auch auf die Analogie zum Glühelektroneneffekt hinwies.[2]) Als „extremes" Vakuum kennzeichnet er ein solches Vakuum, „das wenigstens so weit geht, daß die *Raumladungs-Charakteristik erreicht ist und während des Glühens der Elektrode erhalten bleibt.* Nur in diesem Falle ist man sicher, daß nicht immer neue Gasschichten oder Oberflächenhäute sich bilden."[3]) Wollte man diese Ansicht prüfen, so müßte die Messung des Vakuums in größter Nähe der Photoelektrode ausgeführt werden.

Vorliegende Arbeit hat nun das Ziel, den lichtelektrischen Effekt im extremen Vakuum zu untersuchen bei Berücksichtigung der oben charakterisierten Vakuumkriterien und bei Messung des Grades der Entlüftung in unmittelbarer Nähe der bestrahlten Elektrode.

B. Die Versuchsanordnung

I. Die Pumpanordnung

Als Hochvakuumpumpe diente die Quarzstufenpumpe nach Volmer. Kapselpumpe und rotierende Quecksilberpumpe nach Gaede lieferten das Vorvakuum. Direkt an der Hochvakuumpumpe lag die Versuchszelle. Vor dem Versuchsrohr befand sich eine Gasfalle (Fig. 1), und die Zelle wurde stets erst dann an das Pumpsystem angeschmolzen, nachdem die Gasfalle zu einem Drittel in flüssige Luft tauchte, um zu verhindern, daß

1) Marx, Phys. Zeitschr. 21. S. 567. 1920.

2) Marx, Nachtrag z. Bd. Lichtelektrizität (Hallwachs), Bd. 3 vom Handb. d. Radiologie, S. 565 ff.

3) Marx, Phys. Zeitschr. 21. S. 567. 1920.

Quecksilberdampf in das Untersuchungsgefäß eindrang. Während des folgenden Pumpens blieb das Dewargefäß voll aufgefüllt. Die Kühlung mit flüssiger Luft dauerte stets bis zum Abschneiden des Rohres, also bis zur Beendigung der Meßreihen, so daß ein Eindringen von Quecksilberdampf in die Photozelle dauernd ausgeschlossen war.

Dem Anschmelzen der Röhre folgte das Erhitzen der Glasteile. Das Versuchsrohr kam dabei in einem Asbestofen

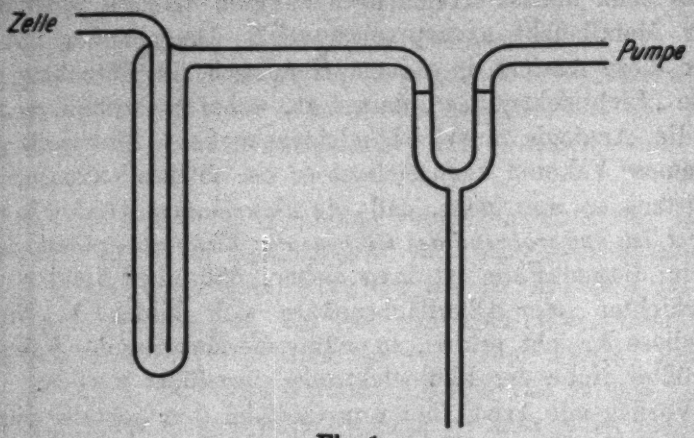


Fig. 1

mit Gasheizung mindestens zwei Stunden auf eine Temperatur von 360 bis 380 Grad C., teilweise auch auf 400 Grad C. Die vor der Zelle liegenden Glasteile wurden dabei weitgehend mit direkter Gasflamme erhitzt, so daß auch das zur Pumpe führende Rohr von anhaftendem Gas und Wasserdampf befreit werden konnte.

Den für das Entgasen des photoelektrischen Metalls nötigen Heizstrom lieferte eine Akkumulatorenbatterie. Die übrigen Metallteile in der Röhre wurden je nach der Bauart der Versuchszelle entweder durch Elektronenbewerfung oder durch Wirbelströme geglüht.

II. Die Meßanordnung

Zum Messen des lichtelektrischen Effekts diente ein Quadrantenelektrometer hoher Empfindlichkeit. Bei dem größten Teil der Beobachtungen lag es in „Bronsonschaltung". (Fig. 2.)

Die Erdungswiderstände (R) betrugen $1{,}8 \times 10^8$ Ohm, bzw. $5{,}5 \times 10^9$ Ohm. Sie waren nach der Beschreibung von Hrn. Behnken hergestellt und bestanden aus Manganinlösung[1]); sie genügten allen Anforderungen. Da an der Skala — bei einem Abstande von rund 2 m vom Elektrometer — noch bequem 2×10^{-4} Volt abgelesen werden konnte, gestattete die Meßanordnung Strommessungen von $3{,}8 \times 10^{-14}$ Amp. bis $1{,}3 \times 10^{-9}$ Amp.

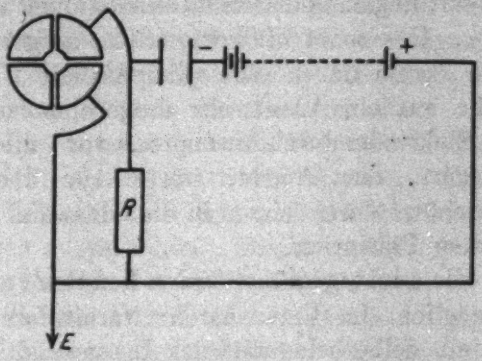


Fig. 2

Im späteren Teil der Untersuchungen, als es auf gesteigerte Empfindlichkeit der Meßanordnung ankam, wurden die Widerstände herausgenommen und direkt die Aufladung des Elektrometers in der Zeit festgestellt. Isolation und elektrostatischer Schutz waren bis zum äußersten bei allen Zuführungen erfüllt. Das auf 0,15 Volt aufgeladene Elektrometer verlor z. B. während einer halben Stunde nur 0,003 Volt an Ladung.

III. Die Lichtquelle

Als Lichtquelle diente eine 220-Volt-Quarzquecksilberlampe von Heraeus. Sie wurde dauernd auf ihren Wattverbrauch hin geprüft. Kontrollieren durch eine Vergleichskaliumzelle sicherte die Konstanz der Lichtemission. Längeres Einbrennen der Lampe — ein bis zwei Stunden vor den Messungen — ist zur Vermeidung von Intensitätsschwankungen wünschenswert.

---

1) Behnken, Zeitschr. f. Phys. 3. S. 52. 1920.

Das Bild der Lampe wurde durch eine Quarzlinse auf einen Spalt geworfen, welcher wieder durch Quarzoptik auf das photoelektrische Metall abgebildet wurde.

IV. Die Versuchsröhre

1. Allgemeines

Da die Versuchsröhre längeres, starkes Erhitzen im Asbestofen vertragen mußte, und extremes Vakuum erreicht werden sollte, waren Kittungen und Bernsteinisolationen an der Röhre ausgeschlossen. Das sonst oft verwendete, aufgekittete Quarzfenster wurde darum durch eine planparallele Uviolglasplatte ersetzt, welche auf ein Ansatzrohr aufgeschmolzen war. Die wichtigsten Elektrodendurchführungen, vor allem die des Elektronenfängers, der Anode, waren vor überkriechenden Ladungen geschützt durch einen in die Glaswand eingeschmolzenen, geerdeten Platinring.

Metalle, die nicht geglüht werden konnten, mußten soweit als irgend möglich, im Versuchsrohr vermieden werden. So wichtig z. B. ein Silberbelag auf der Innenwand der Zelle bei Fehlen eines gesonderten Metallschutzes ist, um störende Ladungen abzufangen, ist er doch geradezu unmöglich, wenn extremes Vakuum in der Versuchsröhre zustande kommen soll. Der Silberbelag ist eine starke Gasquelle auch dann, wenn ein Teil der in ihm befindlichen Luft durch Erwärmen der Zelle von außen entfernt worden ist (vgl. die Anmerkung S. 79). Er wird stets noch Gas abgeben, sobald im Innern der Röhre ein Metall hoch erhitzt wird, und dieses frei werdende Gas kann nicht im Augenblick von der Pumpe fortgesogen werden. Während des Erkaltens nimmt das zu entgasende Metall wieder Gas auf und zwar gerade in den maßgeblichen Oberflächenbezirken. Dem Entgasungsprozeß des photoelektrischen Metalls kann sich somit ein entgegengesetzter überlagern. Die Erfahrungen der Hochvakuumtechnik haben gezeigt, daß eine Versuchsröhre nicht auf technisches Hochvakuum gebracht werden kann, wenn Teile der Glaswand *vor* oder *während* des Pumpens mit Metall auch nur bestäubt sind, wie es z. B. beim Verdampfen von Metallen geschieht. Hat dagegen das Metall mit der freien Luft keine Berührung gehabt und wird am Schluß des Pumpprozesses absichtlich Metall auf die Glas-

wände niedergeschlagen, so kann es, wie aus den Elektronenröhren allgemein bekannt, der Verbesserung des Vakuums dienen.

Gewähr für den wirklich in der Versuchsröhre herrschenden Druck kann nur eine Druckmessungsvorrichtung in der Röhre selbst geben. Das Manometer ist zu weit von der Stelle entfernt, wo sich der zu messende Effekt — in diesem Falle der lichtelektrische Effekt — abspielt. Da es außerdem auch bei den zu erstrebenden extrem niedrigen Drucken versagt, muß mit der Ionenstoßmethode gearbeitet werden. Hierzu wurden aus einem Glühdraht Elektronen freigemacht und die pro Elektron bei Stoßbeschleunigung entstehende Ionenbildung gemessen. Diese Methode der Druckmessung ermöglicht einmal, den Druck in unmittelbarer Nähe der Stelle zu messen, wo die lichtelektrischen Elektronen austreten. Dann verhindert der längere Zeit glühende Draht, sich über den Gasgehalt des Versuchsrohres zu täuschen. Bleibt nämlich der beobachtete Ionenstrom während des Glühens konstant, so besteht der durch ihn indizierte Druck auch wirklich. Steigender Ionenstrom dagegen ist ein Zeichen dafür, daß durch den glühenden Draht, bzw. durch die auftretenden Elektronen, irgendwo Gas frei wird, ist also ein Zeichen schlechter Entgasung.[1])

Diese Überlegungen forderten für die lichtelektrische Zelle drei Elektroden: Einen Elektronengeber, eine durchlöcherte Auffangelektrode für die emittierten Elektronen, eine dritte für die Gasionen. Der Elektronenfänger für die Glühelektronen dient zugleich als Auffangekäfig für die Photoelektronen. Die

---

1) Es sei an dieser Stelle folgende Beobachtung mitgeteilt: Am Schluß der Versuchsreihen mit Platin wurde in die von der Pumpe getrennte Versuchanordnung etwas Wasserstoff hineingegeben, um den Einfluß einer Gasbeladung, die absichtlich hervorgerufen war, zu prüfen. Dadurch konnten die Metalle und Glaswände sich bis zu einem gewissen Grade mit Gas anreichern. Durch darauf folgendes Pumpen wurde ein großer Teil des hineingegebenen Wasserstoffes aus der Versuchsröhre entfernt, so daß der Druck zu Beginn des Glühens (Wolframdraht) etwa $9{,}6 \times 10^{-8}$ betrug; während der folgenden drei Minuten stieg der Druck infolge des Glühens auf reichlich das Doppelte. Während dieser Druckmessung war die Röhre wieder von der Pumpe abgeschlossen. Dieser Versuch läßt sofort erkennen, daß bei nicht gasfreier Metallbelegung (Silberspiegel) beim Erhitzen eines Glühdrahtes oder einer Platinfolie im Innern des Glasgefäßes stets Gasabgabe erfolgen muß.

Ionenelektrode war bei den lichtelektrischen Messungen als elektrostatischer Schutz zu verwenden.

2. Versuchsrohr mit Tantal

Tantal wurde zunächst als photoelektrisches Metall gewählt, da bei ihm infolge seines hohen Schmelzpunktes die Entgasung sehr weit getrieben werden kann. Außerdem liefert es bei relativ niedriger Temperatur einen großen Elektronenstrom, der benötigt wird, um den die Tantalfolie umgebenden Tantalzylinder durch Bewerfen mit Elektronen hoch zu glühen. Da eine Tantalfolie in den nötigen Dimensionen nicht zu erhalten war (1922!), mußte sie durch Auswalzen eines 0,25 mm dicken Tantaldrahtes hergestellt werden. Sie war 1,1 mm breit und 0,04 mm dick und etwa 24 cm lang. Gestützt wurde sie durch einen Quarzhalter (Fig. 3). Dadurch wurde erreicht, daß trotz der geringen Breite der Folie verhältnismäßig viel Metall für die Bestrahlung durch das Licht vorhanden war, außerdem verhinderte die große Länge der Folie das unerwünschte Diffundieren von Gas aus den Haltern zur Mitte, welche bestrahlt werden sollte. Die straffe Befestigung des Tantalbandes auf Quarz sollte eine Veränderung der Lage der Elektrode hintanhalten. Die Zuleitungen zur Folie bestanden aus Kupferdraht und waren durch Nickelblech an das Tantal festgequetscht. Das Glas war an den Durchführungen durch starke Platineinschmelzungen, sogenannte Platintöpfe, geschützt. Der Auffangekäfig war ein geschlitzter Tantalzylinder von 2 cm Höhe und 2,1 cm Durchmesser; die Dicke des Bleches betrug 0,08 mm. Der Zylinder wurde von 3 Tantaldrähten gehalten, die auf einen Kupferdraht mündeten, welcher nach oben durch die Röhre geführt wurde. Der Hals des Versuchsrohres war durch den bereits erwähnten, eingeschmolzenen Schutzring aus Platin unterbrochen. Außerdem hatte das Versuchsrohr an seiner unteren Hälfte eine große seitliche Ausbuchtung mit zwei Elektroden, mit einem Calciumstück in einem Topf aus schwer schmelzbarem Metall und einer gegenüberstehenden Tantalspitze. Fig. 4 zeigt das schematische Bild des ersten Versuchsrohres. Der punktierte Kreis im Innern der Röhre soll das vor der Elektrode befindliche Uviolglasfenster andeuten.

Die zweite Elektrodenanordnung hatte einen doppelten Zweck: Wird an die Elektroden eine hohe Spannung, z. B. die eines Funkeninduktors — die Spitze als Kathode — ge-

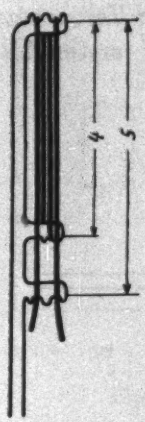


Fig. 3

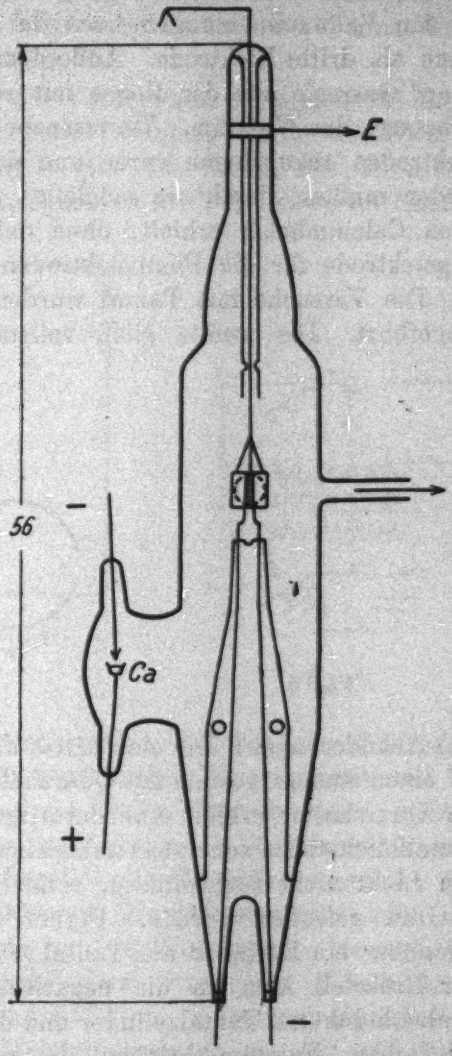


Fig. 4

legt, so prallen die bei hohem Vakuum aus der Spitze austretenden Elektronen (autoelektronischer Effekt) auf das bereits entgaste und oxydfreie Calcium und bringen es auf so hohe

Temperatur, daß es verdampft. Der Calciumdampf schlägt sich an den Glaswänden als zusammenhängender Calciumspiegel nieder. Der geerdete Calciumspiegel dient dann bei den lichtelektrischen Messungen als elektrostatischer Schutz, bei den Vakuummessungen nach der Ionenstrommethode hingegen als dritte Elektrode. Außerdem reißt aber der Calciumdampf Gasreste aus der Röhre mit sich auf die Wände und verbessert das Vakuum. Vorversuche hatten ergeben, wie die Elektroden anzubringen waren und die Röhrenteile angeordnet werden mußten, damit ein möglichst großer Teil der Glaswand einen Calciumbelag erhielt, ohne daß die Isolation der Auffangelektrode für die Photoelektronen gefährdet wurde.

Die Versuche mit Tantal wurden mit vier Versuchszellen ausgeführt. Die zweite glich vollständig der ersten bis auf

Fig. 5

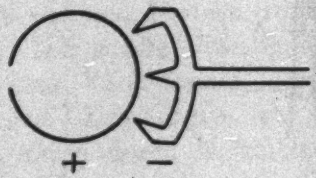


Fig. 6

zwei Abänderungen: Die eine betraf die Photoelektrode, welche auf einen anders gestalteten Quarzhalter befestigt war (Fig. 5). Der Quarzhalter erhielt eine derartige Drehung, daß die vier Tantalfolienstücke scheinbar nebeneinander lagen und zweitens vom Licht nicht rechtwinklig, sondern etwa im Winkel von 45 Grad getroffen wurden. Ferner war dem Auffangzylinder gegenüber ein Dreizack aus Tantal (Fig. 6) angebracht worden. Der Dreizack kam an die negative Elektrode eines großen Funkeninduktors, Tantalzylinder und Tantalfolie an die positive. Bei hohem Vakuum bringen die aus den Spitzen hervorbrechenden Elektronen den Zylinder auf hohe Glut und entgasen ihn so. Der Elektronenstrom betrug 2,3 Mill.-Amp.

Da die Bestäubung der Wände mit Calcium aber nur am Schluß des Pumpprozesses wertvoll ist und bei weiterem

Behandeln des photoelektrischen Metalles als Gasquelle wirkt, kam bei der dritten Röhre die entsprechende Vorrichtung in Wegfall. Als dritte Elektrode wurde an Stelle der Calciummetallhülle ein Kästchen aus 0,2 mm starkem Molybdänblech eingesetzt, welches in einer kleinen Senderöhre der Firma Huth als Anode gedient hatte (Fig. 7).

Durch das Loch in der Vorderwand gelangten die Lichtstrahlen auf das Photometall. Entgast wurde der Zylinder durch Wirbelströme. Fig. 8 gibt die Schaltung: Eine 500-Perioden-Wechselstrommaschine von 110 Volt lieferte die Energie

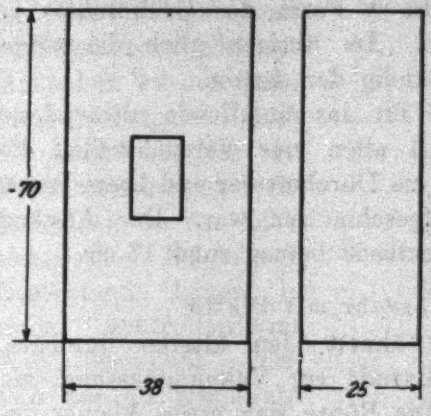


Fig. 7

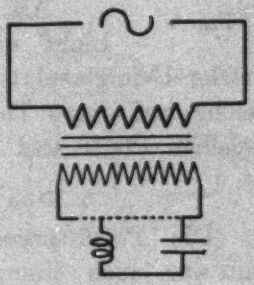


Fig. 8

für einen 5,5-Kilowatt-Transformator, welchen uns die Firma Körting & Mathiesen in großzügiger Weise gebaut und als Schenkung überlassen hatte. Dieser Transformator lieferte sekundär 8000 Volt, wenn er über eine Löschfunkenstrecke kurzgeschlossen wurde. Parallel zur Löschfunkenstrecke lag eine Kapazität von 30000 cm (Kaskadenbatterie) und als Selbstinduktion eine Spule von 58 Windungen, die auf die Photozelle gewickelt waren. Der Strom im Schwingkreis schwankte zwischen 7,8 und 8,0 Amp. Kurz nach Einschalten des Stromes glühte der Molybdänzylinder rot auf und kam nach wenigen Minuten zur hellen Gelbglut.

Auffangzylinder und Quarzhalter wurden aus der zweiten Zelle übernommen, nur erhielt der Tantalzylinder sechs kreisrunde Löcher von 2,5 mm Durchmesser, damit er wie die Netz-

elektrode einer Verstärkerröhre wirken konnte. Als Photometall wurde 0,2 mm dicker Tantaldraht zu einer Folie ausgewalzt von 0,9 : 0,03 mm Querschnitt.

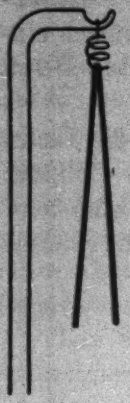


Fig. 9

Es zeigte sich bei den Versuchen, daß auch diese Quarzhalterung die Tantalfolie nicht auf die sehr lange Zeit des Glühens in der ursprünglichen Lage hielt. Es wurde deshalb noch eine vierte Röhre verwendet, in welcher eine Spannvorrichtung, eine Spiralfeder aus der gleichen Senderöhre, wie der Molybdänzylinder, in Anwendung kam (Fig. 9). Die Photoelektrode erhielt dabei die übliche V-Form des Glühdrahtes in Elektronenröhren. Im übrigen glich die vierte Photozelle vollständig der dritten.

Als Fenster für das einfallende ultraviolette Licht diente bei allen vier Versuchszellen die gleiche Uviolglasplatte von 2 cm Durchmesser und 1 mm Dicke, welche auf einen Tubus aufgeschmolzen war. Der Abstand zwischen Platte und Photoelektrode betrug rund 15 cm.

3. Das Versuchsrohr mit Platin

Die Platinversuchszelle ähnelt den älteren durchaus, nur war noch eine Hilfselektrode zur Vakuummessung, ein Wolframdraht, eingesetzt. Die Röhre war etwas kleiner ge-

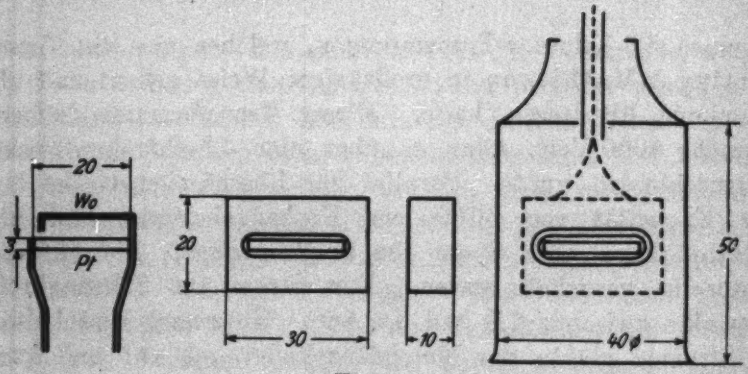


Fig. 10

halten. Die Maße ergeben sich aus Fig. 10, soweit sie die Elektroden betreffen. Der große, äußere, runde Zylinder bestand aus Vakuumeisenblech. In diesem Zylinder saß ein

Nickelkästchen, dessen Rückwand von 4 Löchern von je etwa 4 mm Durchmesser durchbrochen war. Beide Elektroden waren durch Quarz voneinander isoliert. Das Platin selbst, von dem der lichtelektrische Effekt festgestellt wurde, als Glühdraht zu nehmen, ist nicht günstig, da Platin erst in der Nähe des Schmelzpunktes reichlich Elektronen emittiert, ein Herangehen bis dicht an den Schmelzpunkt technisch unmöglich ist. Außerdem würden durch die Benutzung des Platins als Glühdraht für die Vakuummessungen die Meßreihen, die den lichtelektrischen Effekt zum Gegenstande haben, in kaum kontrollierbarer Weise beeinflußt. Deshalb war als Glühdraht im Schatten des Nickelkästchens ein Wolframdraht angebracht.

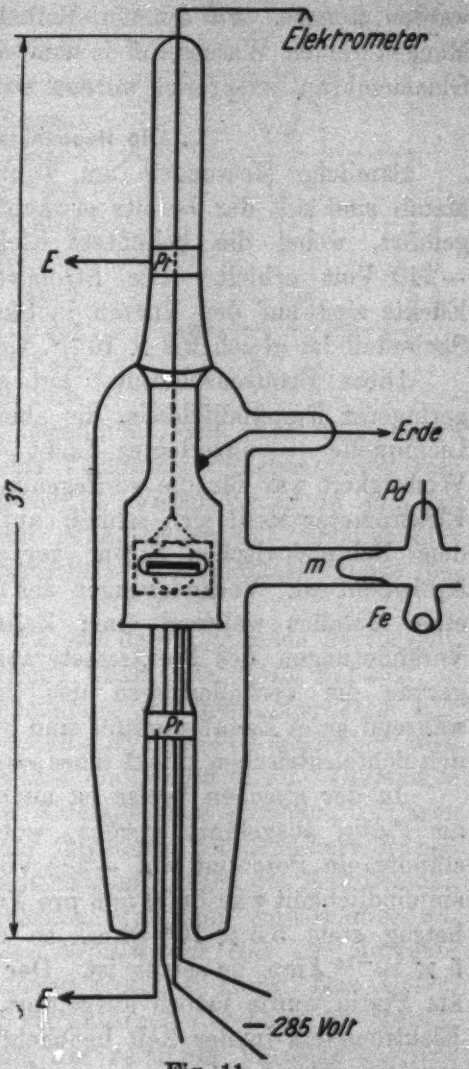


Fig. 11

Gebaut wurde die Röhre (Fig. 11) von der Phönix-A.-G., Rudolstadt, der Herstellerin der Coolidgeröhren, nach unseren Angaben. Hr. Hofmann, der früher Assistent am Physikalischen Institut der Universität Leipzig war und jetzt als Physiker bei der Phönix-A.-G. tätig ist und seit Jahren über große Erfahrungen im Bau von Lilienfeld- und Coolidgeröhren verfügt, hat die Röhre auf im technischen Betriebe höchst

erreichbares Hochvakuum bringen lassen. Für die Versuche an der Pumpe hatte die Röhre eine Nebeneinrichtung. In dem Rohrstutzen, der zur Pumpe führte, befand sich eine Glasmembran *m*, welche durch eine Eisenkugel *Fe* zersprengt werden konnte. *Pd* ist ein Palladiumröhrchen, um geringe Mengen reinen Wasserstoff in das Versuchsrohr, nachdem die Glasmembran zersprengt worden war, bringen zu können.

C. Die Beobachtungen.

Sämliche Messungen am Tantal als photoelektrischem Metall sind mit der bereits erwähnten Bronsonschaltung ausgeführt, wobei die belichtete Elektrode ein Potential von −240 Volt erhielt. Die Stromwerte des lichtelektrischen Effekts sind auf den Kurven in Skalenteilen angegeben; ein Skalenteil ist gleich $2{,}2 \times 10^{-12}$ Amp. zu setzen.

Diese Bronsonschaltung hat zwar den Nachteil etwas geringerer Empfindlichkeit, die aber die große Intensität der Lichtquelle — unzerlegtes Licht — wieder ausglich. Von Wichtigkeit war für die vorliegende Aufgabe ihr Vorteil: Das Elektrometer stellt sich schnell auf einen Endwert ein, der dem lichtelektrischen Strom gerade in diesem Zeitpunkte äquivalent ist. Veränderungen des lichtelektrischen Verhaltens eines Metalles während einer Zeitspanne werden sofort als Veränderungen des Elektrometerausschlages erkennbar. Und gerade die Veränderungen des lichtelektrischen Verhaltens während eines Zeitabschnittes sind besonders aufschlußreich für den lichtelektrischen Effekt eines *entgasten Metalles* im Vakuum.

In der gleichen Weise ist auch ein Teil der Messungen am Platin ausgeführt worden, wobei an der Photoelektrode ständig ein Potential von −285 Volt lag. Die Elektrometerempfindlichkeit war 3600 mm pro Volt, der Erdungswiderstand betrug stets $5{,}5 \times 10^{9}$ Ohm, so daß ein Skalenteil gleich 5×10^{-14} Amp. zu setzen ist. Der größte Teil der Messungen am Platin wurde jedoch ausgeführt, indem die Aufladung des Elektrometers in der Zeit beobachtet wurde. Die Stromwerte ergeben sich zu

$$J_A = \frac{C \cdot \alpha}{9 \cdot 10^{11} \cdot \alpha_0 \cdot t}$$

wo $C = 125{,}2$ cm, $\alpha_0 = 3600$ mm,
α = Größe des Elektrometeranschlages in mm,
t = Dauer „ „ „ sec.

Das Vakuum im Versuchsrohr ist bestimmt durch das Verhältnis von Ionenstrom zum gleichzeitigen Elektronenstrom. Die niedrigeren Werte des Ionenstromes wurden mit einem Spiegelgalvanometer von Siemens gemessen. Als Schaltung wurde die verwendet, wie sie von Hrn. Simon unter Schaltung *B* (Fig. 12) angegeben ist.[1]) Die Glühelektronen wurden vom Nickelzylinder aufgefangen, die positiven Ionen vom Eisenzylinder. Diese Schaltung hat u. a. den Vorteil, daß ein größerer Ionisationsraum zur Verfügung steht. Am Nickelzylinder lagen + 200 Volt, am Eisenzylinder − 12 Volt. Im vorliegenden Fall sind die Röhrenkonstanten nun nicht mit der Genauigkeit feststellbar, um exakt rechnen zu können.[2]) Deshalb mußte das Verhältnis von Ionenstrom zum gleichzeitigen Elektronenstrom im Versuchsrohr in mm Hg geeicht werden. Dazu diente eine, neben das Versuchsrohr an die Vakuumordnung angeschmolzene Verstärkerröhre bekannter Eigenschaften.[1])

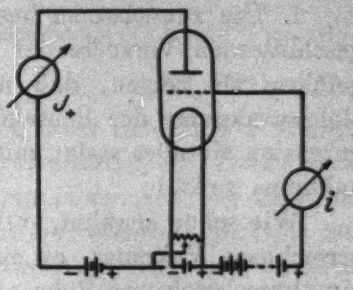


Fig. 12

Alle Versuche haben, wie aus dem Folgenden hervorgeht, gezeigt, daß der lichtelektrische Effekt nur davon abhängt, in welchem Zustande der Gasbeladung die Metalloberfläche sich befindet. *Der reine lichtelektrische Effekt nimmt tatsächlich fortgesetzt zu, je weniger gasbeladen die Oberfläche ist.* Diejenigen Erscheinungen, die dem zu widersprechen scheinen, erklären sich, wie aus der Summe der folgenden Versuche hervorgehen wird, dadurch, daß bei gleichzeitigem Glühen des Metalles und Verbessern des äußeren Vakuums trotzdem eine *relative Anreicherung der Oberfläche des Metalles mit Gas* im Momente des Abstellens des Glühprozesses eintreten kann. Das Glühen des Metalles hat dann den Partialdruck der Gase im Metall*innern* geringer gemacht, als der relativen Verringerung des äußeren Druckes beim gleichzeitigen Pumpen entspricht. Die dadurch hervorgerufene Aufsaugung des äußeren Gases durch

1) Simon, Ztschr. f. techn. Phys. 5. S. 221. 1924.
2) Kaufmann u. Serowy, Ztschr. f. Phys. 5. S. 319. 1921.

die Metalloberfläche nähert sich erst allmählich einem Endzustande, weil die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase in das Metall hinein relativ beträchtliche Zeit beansprucht. In diesem Sinne wird im folgenden von „Innen- und Außenvakuum" gesprochen. Statt „Innenvakuum" wird auch „Metallvakuum", statt „Außenvakuum" „Röhrenvakuum" gesagt.

I. Die zunächst zu besprechenden Messungen wurden am geschlossenen Versuchsrohr mit Platin als Photometall ausgeführt; sie zeigen, daß mit der Verbesserung eines hohen Röhrenvakuums der lichtelektrische Effekt eines bereits hoch entgasten Metalles steigt, mit der Verschlechterung des Röhrenvakuums sinkt.

Wie schon erwähnt, enthielt das Rohr das technisch höchst erreichbare Vakuum; es mag noch hinzugefügt werden, daß ein abgeschmolzenes Rohr nicht das gleich gute Vakuum haben kann, wie eins an laufender Pumpe, da beim Erweichen der Abschmelzstelle Gase und Dämpfe frei werden, die beim niedrigeren Erhitzen überhaupt nicht auftreten. Die Stromspannungscharakteristik ergab genaue Proportionalität nach $V^{\frac{3}{2}}$. Der pro 1×10^{-3} Amp. Glühelektronenstrom erzeugte Ionenstrom betrug 4×10^{-8} Amp. Dies entspricht einem Druck von $6{,}8 \cdot 10^{-7}$ mm Hg. Der Ionenstrom änderte sich nicht während der Messung, also wurde auch das wirkliche Vakuum gemessen. Die der eigentlichen Messung vorhergehende Beobachtung des lichtelektrischen Effekts bei Belichtung mit einer Quarzlampe mit Längsdurchsicht hatte 195 Skalenteile ergeben. Dieser Effekt war fünf Wochen lang konstant geblieben, die Röhre zeigte also keinerlei „Ermüdung".

Da glühender Wolframdraht bekanntlich vakuumverbessernd wirkt, konnte der Gasgehalt des geschlossenen Versuchsrohres in geringen Grenzen nach oben und nach unten variiert werden, indem einmal durch das Glühen des Platins das Vakuum etwas verschlechtert und durch das Glühen des Wolframdrahtes wieder verbessert wurde. Eine geringe, 3 Minuten dauernde, Erwärmung des Platins — steigend von 1—6 Amp. (bei 3,0 Amp. zeigte sich beginnendes Glühen, bei 6,0 Amp. helle Gelbglut) — änderte weder den lichtelektrischen Effekt, noch das Vakuum. Der Effekt zeigte 195 Skalenteile.

Eine etwas kräftigere Behandlung der Folie zeigte Resultate, aus denen mehr zu entnehmen ist. Sie sind in folgender Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Dauer der Erwärmung	lichtelektr. Effekt	Druck
—	195 Skalenteile ↑	$6{,}8 \cdot 10^{-7}$ mm Hg ↓
15 Min. (davon 5 Min. m. 6 Amp.)	185 „	
35 „ („ 15 „ „ 6 „)	160 „	$2{,}3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg ↓

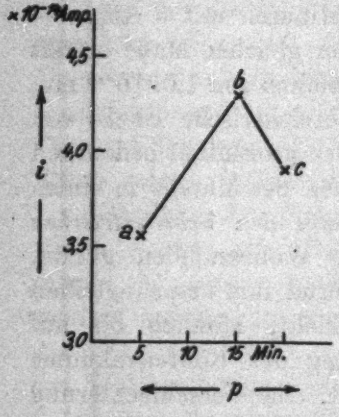
Während der Vakuummessung stieg innerhalb 8 Minuten *als Wirkung des glühenden Wolframdrahtes das Vakuum auf seinen alten Wert, selbstverständlich nur in der Nähe der Elektrode. Der lichtelektrische Effekt stieg darauf ebenfalls fast bis zum alten Werte*, nämlich bis 190 Skalenteile. Bis zum nächsten Tage verringerte sich wieder der lichtelektrische Effekt auf 175 Skalenteile, weil wahrscheinlich der 8 Minuten lang glühende Wolframdraht nicht den Gasdruck der ganzen Röhre, sondern nur den dicht an der Oberfläche der Photoelektrode verkleinert hatte.

Ein Parallelversuch bestätigte die Beobachtung, daß eine *geringe Verschlechterung eines guten Vakuums den lichtelektrischen Effekt herabsetzt, eine Verbesserung ihn erhöht.* Die Folie wurde nur einmal 20 Minuten — davon 10 Minuten mit 6 Amp. — erhitzt. Obwohl der Gasdruck nicht im gleichen Maße erhöht worden war wie beim ersten Versuch, nämlich von $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ mm auf $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, so sank der lichtelektrische Effekt von 175 Skalenteilen auf 124 Skalenteile, also prozentual bedeutend mehr, ein Zeichen dafür, daß das Glühen des Metalls in einem *nicht mehr ganz ausgezeichneten Vakuum den lichtelektrischen Effekt sehr herabsetzt.* Während der Wolframfaden glühte, stieg wiederum das Vakuum bis annähernd zum ursprünglichen Wert, ebenso der lichtelektrische Effekt, nämlich bis auf 150 Skalenteile. Da eine Verbesserung des Röhrenvakuums die Gasbeladung des Metalles verringert, eine Verschlechterung des Röhrenvakuums die Gasbeladung des Metalles vergrößert, so ist nach den beschriebenen Versuchen der *steigende lichtelektrische Effekt ein Zeichen für fallenden Gasgehalt, der fallende lichtelektrische Effekt ein Zeichen für steigenden Gasgehalt der Oberfläche des Photometalles.*

II. Da die Beseitigung von Gasen durch den glühenden Wolframdraht nur eine geringe Änderung des Vakuums gestattet, boten die Versuche an der geschlossenen Röhre keine weiteren Variationsmöglichkeiten mehr. Vor allem aber konnte das Platin nur durch Glühen bei gleichzeitigem Pumpen noch weitergehend gasfrei werden. Darum wurde die Verschlußmembran, nachdem die zur Pumpe führenden Glasteile hoch entgast worden waren, und flüssige Luft ein Übergehen von Quecksilberdämpfen verhinderte, mit einer durch einen kräftigen Magneten geführten Eisenkugel zerschlagen.

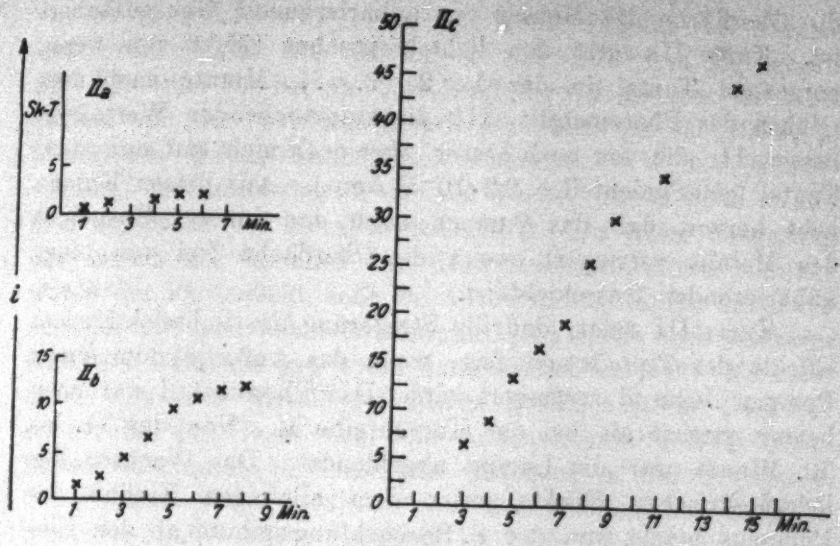
Alle nun folgenden Ergebnisse am *Platin* sind erhalten durch Belichtung mit einem Wellenlängenbezirk der Quecksilberlampe (254—265 mμ). — Für diese Messungen wurde die Aufladung des Elektrometers in der Zeit beobachtet; die Zahlen auf den Kurven geben direkt die Stromwerte (Größenordnung 10^{-14} Amp.). Das Vakuum wurde in der größten Nähe des lichtelektrischen Metalles gemessen. Dies ist ein Vorteil gegenüber den Tantalversuchen, bei denen das in gleich weitgehendem Maße nicht möglich war.

Kurve I zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* infolge der Verbesserung des Außenvakuums durch Pumpen erhöht wird. Das Platin war bei laufender Pumpe insgesamt $^3/_4$ Stunde mit 6,0 Amp., teils mit 6,5 Amp. Heizstromstärke entgast worden. 5 Minuten nach Abstellen des Heizstromes wurde Punkt *a*, 10 Minuten später Punkt *b* beobachtet. Punkt *c* gibt den lichtelektrischen Effekt nach Abschluß des Röhrenvakuums vom Pumpsystem, zeigt also fallenden lichtelektrischen Effekt als Wirkung einer geringfügigen Verschlechterung des Vakuums durch den Quecksilberverschluß. Der nach Abschluß gemessene Druck betrug $5{,}4 \cdot 10^{-7}$ mm Hg.

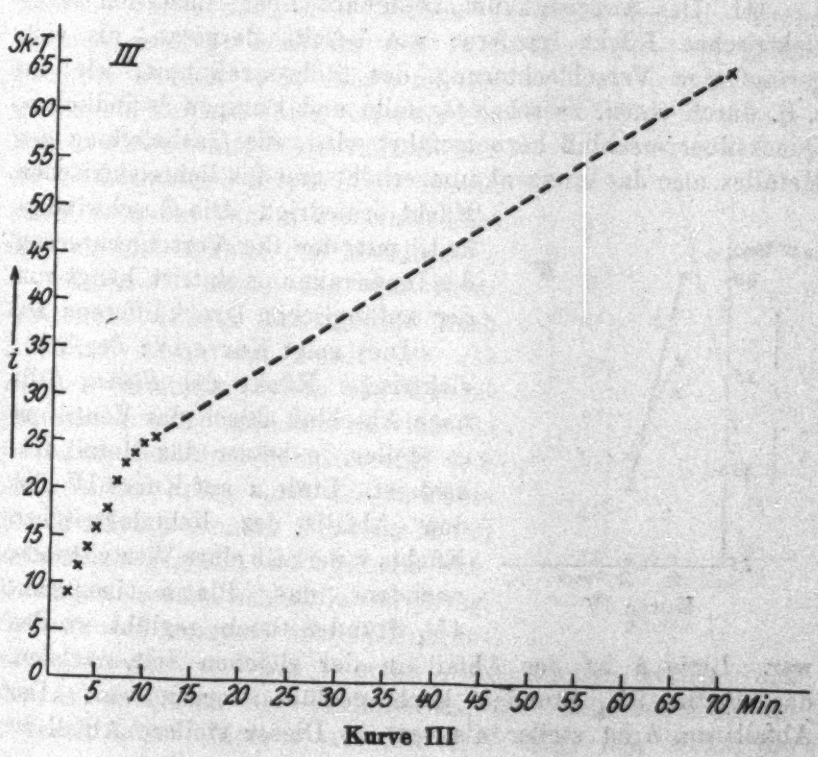


Kurve I

Kurven II zeigen, daß der lichtelektrische Effekt des *Tantals* durch die Verbesserung des Röhrenvakuums infolge Pumpens steigt. Die Steigerung ist um so größer, je besser



Kurve II

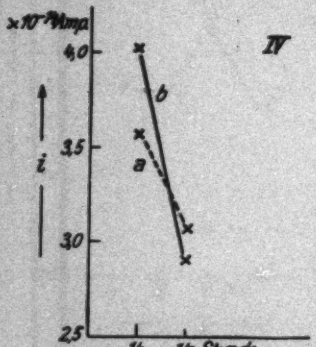


Kurve III

die Oberfläche des Metalls von adhärierendem Gas gesäubert ist. Kurve IIa gibt den lichtelektrischen Effekt von wenig entgastem Tantal in der 1., 2., 3., ... Minute nach dem Glühen des Photometalls, IIb die entsprechenden Werte von besser, IIc die von noch besser, aber noch nicht gut entgastem Tantal (ein Skalenteil = $2{,}2 \cdot 10^{-12}$ Amp.). Aus diesen Kurven geht hervor, daß das Pumpen auch den inneren Gasgehalt des Metalls verringert, wenn die Oberfläche frei von einer adhärierenden Gasschicht ist.

Kurve III zeigt, daß die Steigerung des lichtelektrischen Effekts des *Tantals* andauert, wenn das Außenvakuum durch Pumpen dauernd verbessert wird. Das Photometall war noch besser entgast als bei der Kurvenreihe II. Von der 11. bis 70. Minute war die Lampe abgeblendet. Das Wachsen des lichtelektrischen Effekts unter dem alleinigen Einfluß des Pumpens macht von der 8. Beobachtungsminute ab den Eindruck eines linearen Anstiegs.

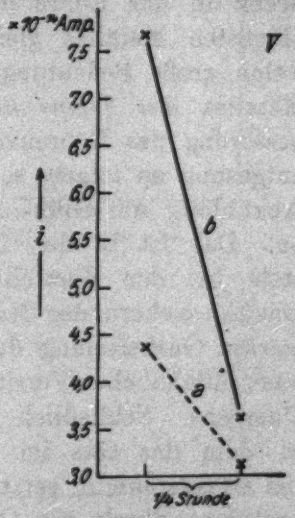
III. Das Außenvakuum beeinflußt aber auch den lichtelektrischen Effekt insofern, wie bereits dargetan, als eine geringfügige Verschlechterung des Röhrenvakuums, wie sie z. B. durch einen, zwischen Gasfalle und Pumpen befindlichen, Quecksilberverschluß herbeigeführt wird, die Gasbeladung des Metalles, also das Innenvakuum, erhöht und den lichtelektrischen Effekt erniedrigt. Die Geschwindigkeit, mit der die Verschlechterung des Innenvakuums eintritt, hängt von der anfänglichen Druckdifferenz ab.



Kurve IV

Dies zeigt Kurve IV: der lichtelektrische Effekt des *Platins* fällt nach Abschluß durch das Ventil um so steiler, je besser das Metall entgast ist. Linie *a* auf Kurve IV gibt den Abfall des lichtelektrischen Effekts innerhalb einer Viertelstunde, nachdem das Platin insgesamt $4\,^3/_4$ Stunden hoch geglüht worden war. Linie *b* ist der Abfall in der gleichen Zeit, nachdem das Platin $9\,^3/_4$ Stunden hoch geglüht worden war. Der Abfall von *b* ist steiler als von *a*. Dieser steilere Abfall ist

um so bemerkenswerter, als das Röhrenvakuum bei *b* rund 100 Proz. besser ist als bei *a* ($9{,}2 \cdot 10^{-8}$ mm Hg gegen $2{,}2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg bei *a*). Der Einfluß von Gasresten auf weitgehend von Gas befreites Metall ist eben um so größer, je besser das Metallvakuum ist. Trotzdem bei *b* das Röhrenvakuum bedeutend besser ist als bei *a*, ist es doch relativ zum Gasgehalt des Metalles schlechter. Bei guter Entgasung des Innern des Metalles und unzureichendem Außenvakuums würde der Photoeffekt, falls die Anreicherung des gut entgasten Metalles mit Luft aus dem Röhrenvakuum durch noch stärkeres Glühen ins Extrem getrieben, dann schließlich Null! Es kann durch den zum Metall gerichteten Diffusionsstrom eine Anreicherung des Gases aus dem Außenvakuum an der Oberfläche stattfinden, die stärkeren Gasdruck in der Oberfläche des Metalles erzeugt, als er vor dem Glühen des Metalles bestanden hat. Dieses Ergebnis ist beim Tantal einige Male absichtlich herbeigeführt worden, indem die Hochvakuumpumpe während, bzw. nach dem Glühen abgestellt wurde. Einige Minuten danach, nachdem der Photoeffekt auf Null herabgedrückt worden war, zeigte er sich wieder, ein Zeichen dafür, daß zwischen Röhrenvakuum und Metallvakuum sich ein Gleichgewicht herzustellen begann auf Kosten der Dichte der Gasschicht im Oberflächengebiet des Metalles.



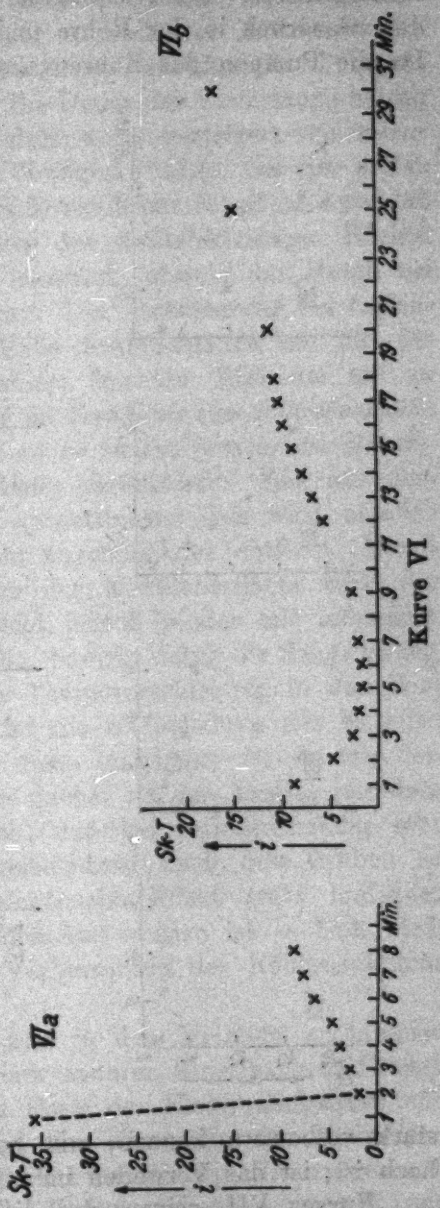
Kurve V

Kurve V zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* nach Abschluß durch das Ventil sich *allmählich* vermindert, wenn das Röhrenvakuum so weit verbessert ist, daß die Gasreste aus der Versuchszelle sich nicht allzu heftig auf das entgaste Metall stürzen können. Wird das Metall sehr lange geglüht, so sind die austretenden Gasreste schließlich so gering, daß sie bei ausgezeichnetem Röhrenvakuum sofort von den Pumpen weggenommen werden, daß das Außenvakuum der Verbesserung des Metallvakuums annähernd folgt. Linie *b* auf Kurve V zeigt den Abfall des

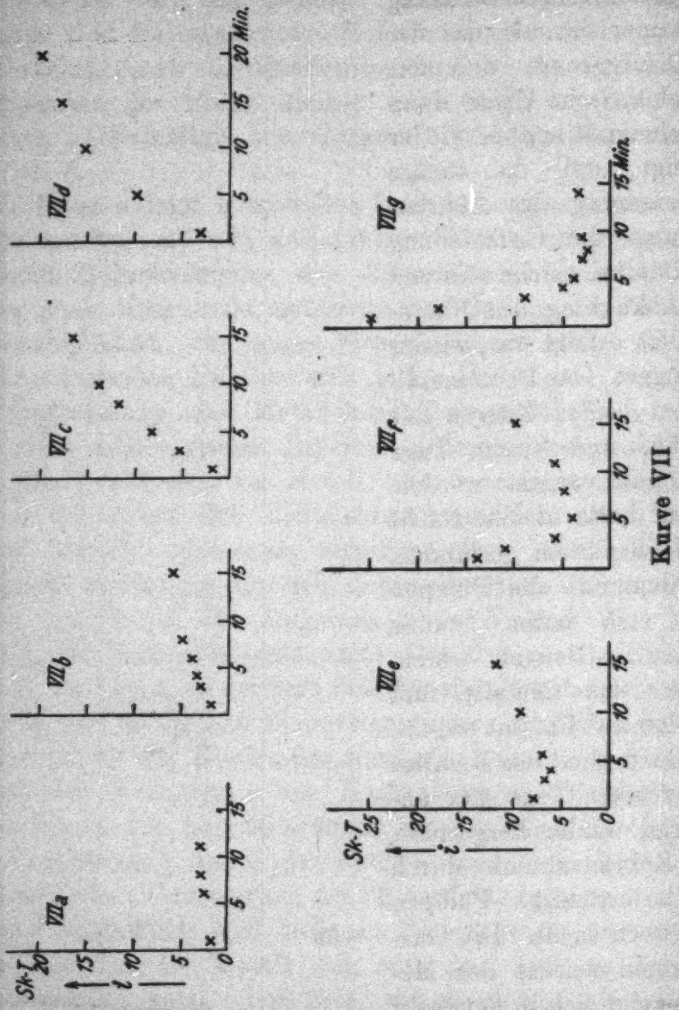
lichtelektrischen Effektes eines $6^3/_4$ Stunden hochgeglühten Metalles vom Verschluß des Röhrenvakuums an bis $^1/_4$ Stunde danach (Druck $9{,}2 \cdot 10^{-8}$ mm Hg), Linie *a* dagegen die analogen Werte eines Metalles mit $14^3/_4$ Stunden Glühdauer ($4{,}4 \cdot 10^{-8}$ mm Hg Druck). Während der sehr langen Glühdauer sind die umgebenden Metallteile mit entgast worden. Bei Verschluß durch das Quecksilberventil ist die Einwirkung der Gasspuren der Röhre kleiner bei *a*, weil der Gasgehalt der Röhre im Verhältnis zum Gasgehalt des Metalles geringer ist als bei *b*.

IV. Diese zuletzt mitgeteilten Beobachtungen zeigen also, daß eine anscheinend sehr geringfügige Verschlechterung eines sehr guten Röhrenvakuums den lichtelektrischen Effekt als Wirkung einer direkt nicht meßbaren Gasbeladung des Metalles stark herabmindert. Sie zeigen ferner, daß ein steiles Sinken des lichtelektrischen Effektes sich unter Umständen auf eine starke Gasbeladung der Metalloberfläche zurückführen läßt infolge einer relativ großen Differenz zwischen dem Gasdruck in der Röhre und dem im Metall. Es kann also ein Überdruck in der Röhre den lichtelektrischen Effekt eines hoch entgasten Metalles gleichsam vergiften. Das läßt erkennen, welch große Bedeutung für den lichtelektrischen Effekt eines Metalles *das Tempo der Entgasung* hat. Vermag die Verbesserung des Röhrenvakuums nicht dem Tempo der Metallentgasung zu folgen, so reichert sich das Metall während seiner Abkühlung von Glüh- auf Zimmertemperatur wieder mit Gas an. Das ist in der Hochvakuumtechnik bekannt und wird stets bei der Herstellung von Hochvakuumröhren beachtet. Das Anreichern der Metalloberfläche mit Gas nach der *relativ starken* Gasbefreiung durch das Glühen muß sich zeigen in einer allmählichen Verringerung des Photoeffekts trotz dauernden Pumpens. Schließlich wird sich ein Gleichgewicht herstellen, in dem das Gas im Metall sich mit dem äußeren Druck ins Gleichgewicht setzt. Die Zeit, die dazu nötig ist, wird bestimmt durch die Differenz des Gasdruckes in der Röhre und im Metall. Bei andauerndem Pumpen wird die Oberflächenanreicherung mit Gas wieder verkleinert, was sich als Aufstieg des lichtelektrischen Effekts aus einem Minimum darstellen muß.

Kurven VI zeigen, daß der lichtelektrische Effekt des *Tantals* trotz gleichzeitigen Pumpens sich nach dem Glühen vermindert, weil das Tempo der Röhrenentgasung langsamer ist als das der Metallentgasung, daß der lichtelektrische Effekt dann aus einem Minimum wieder ansteigt, weil die stetige Verbesserung des Röhrenvakuums die Gasbeladung des Metalles, welche während der Abkühlung des Photometalles erfolgt war, wieder verringert. Das Photometall ist bei beiden Kurven das gleiche, und einige Tage sehr gut entgast worden. Darauf hatte es eine Nacht im Hochvakuum gestanden. Nachdem nun die Pumpen etwa eine halbe Stunde wieder in Betrieb waren, wurde das Metall fünf Minuten auf Rotglut erhitzt. Die Gasfreiheit des Metalles vom vorigen Tage war annähernd wieder hergestellt, das Röhrenvakuum durch das halbstündige Pumpen aber noch nicht. Die Gasaufnahme seitens des Metalles zeigt sich in dem sehr starken Abfall des lichtelektrischen Effekts bei Kurve VIa. Kurve VIb ist entstanden, als die Pumpen einige Stunden gelaufen waren, während welcher Zeit das Metall stufenweise weiter entgast



worden war. Der Abfall ins Minimum war jetzt flach trotz vorhergehender hoher Weißglut, weil die Differenz zwischem dem Gasdruck in der Röhre und im Metall relativ klein ist. Da die Pumpen das Röhrenvakuum aber prozentual nicht so



stark verbessern können, wie bei VIa, weil es bereits sehr hoch ist, ist das Verweilen im Minimum auch sehr groß.

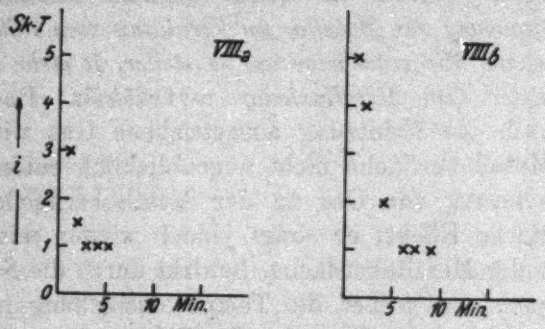
Kurven VII zeigen das lichtelektrische Verhalten des *Tantals* in einem Übergangsstadium des Photometalles, sie zeigen, wie das Photometall sich zunächst in einem relativ

zum Metallvakuum besseren Röhrenvakuum befindet, infolge zu schneller Metallentgasung aber nach den einzelnen Entgasungsstufen in relativ immer schlechteres Röhrenvakuum kommt und sich beim Abkühlen trotz fortwährenden Pumpens mit immer mehr Gas belädt. Die Dauer der Erwärmung betrug je fünf Minuten und wurde stufenweise gesteigert von reiner Gelbglut (VIIa) bis zu heller Weißglut (VIIg). Die vier ersten Kurven zeigen den Einfluß des Evakuierens sofort im Anschluß an die Erwärmung als Anstieg des lichtelektrischen Effekts. VIIc und VIId sind nahezu identisch, obwohl das Metall bei VIId höher entgast worden war: Die Verbesserung des Außenvakuums war im gleichen Maße fortgeschritten wie die des Tantals. VIIe deutet in einem leichten Minimum auf *zu schnelle Entgasung des Metalles im Verhältnis zum Röhrenvakuum. Der Abstieg ins Minimum wird um so steiler, je mehr das Röhrenvakuum hinter dem Metallvakuum zurückbleibt.* Das aus dem Metall durch die Erhitzung ausgetriebene Gas wird nämlich von der Metalloberfläche nicht augenblicklich entfernt. Durch die Anreicherung von Gas an der Metalloberfläche sinkt der lichtelektrische Effekt, er steigt jedoch wieder mit fallendem Gasgehalt der Metalloberfläche, bewirkt durch die Saugwirkung der Pumpen. Je größer die Tempoverschiebung in der Entgasung ist, desto kräftiger ist die Gasbeladung des Metalles nach jeder Entgasungsstufe, desto langsamer ist sie von den Pumpen zu entfernen, desto flacher ist der Anstieg aus dem Minimum. Es ist ersichtlich, daß bei verhältnismäßig sehr gutem Metallvakuum die Gasbeladung nach dem Glühen so stark wird, daß der lichtelektrische Effekt trotz laufender Pumpe — wie mehrfach beobachtet worden ist — Null wird, um schließlich infolge der Verbesserung des Röhrenvakuums wieder anzusteigen.

V. Die in der Röhre und in den Metallen enthaltenen Gasreste machen noch in einer anderen Hinsicht ihren Einfluß geltend, sie beeinflussen die Form der Elektronenbahnen und erleichtern unter Umständen den Übergang der Elektronen zwischen den Elektroden durch Ionenbildung. Im ausgezeichneten Vakuum sind ja die Elektronenbahnen Gerade und stehen senkrecht auf der Fläche, die die Elektronen emittiert. Nun befand sich vor der Tantalfolie ein Schlitz im Elektronen-

fänger, um das Licht hindurchzulassen. Durch diesen Schlitz muß bei sehr niedrigem Gasdruck ein Teil der Photoelektronen hindurchtreten und teilweise auch das Glas aufladen. Diese Ladungen werden dann durch elektrostatische Rückwirkung auf die Kathode den Elektronenaustritt aus dem Metall sehr schnell auf einen Bruchteil der anfänglichen Elektronenemission vermindern.

Kurven VIII zeigen das sehr schnelle Absinken des lichtelektrischen Effektes ohne erneutes Ansteigen. Dieser Effekt, der nach dem oben Gesagten nur bei gutem Vakuum beobachtet werden kann, tritt nur *während der Belichtung* auf und wird unterbrochen durch Abblenden. Nach etwa einer Minute



Kurve VIII

Dunkelheit gibt eine Belichtung den Anschluß an die bis dahin beobachteten Werte. Abblenden des Lichtes und Vernichtung der Ladungen durch Bestrahlen mit Gammastrahlen und Erden aller Elektroden gestattet, bei erneuter Belichtung die zuletzt erhaltene Kurve zu reproduzieren. VIIIa ist erhalten bei einem etwas geringeren Entgasungszustand als VIIIb. Da das Sinken des Photoeffektes nicht seine Ursache in der Gasbeladung des Metalles hat — wenigstens nicht im Sinne: Photoeffekt als Funktion des Gasgehaltes —, sondern eine elektrostatische Wirkung der Ladungen ist, die durch die vom Licht ausgelösten Elektronen erzeugt sind, so muß der Anfangswert als reell genommen werden.

Nach diesen Überlegungen dürfte bei einer Elektrodenstellung, die derartig geändert ist, daß die Photokathodenstrahlen infolge der gedrehten Photoelektrode nicht durch den

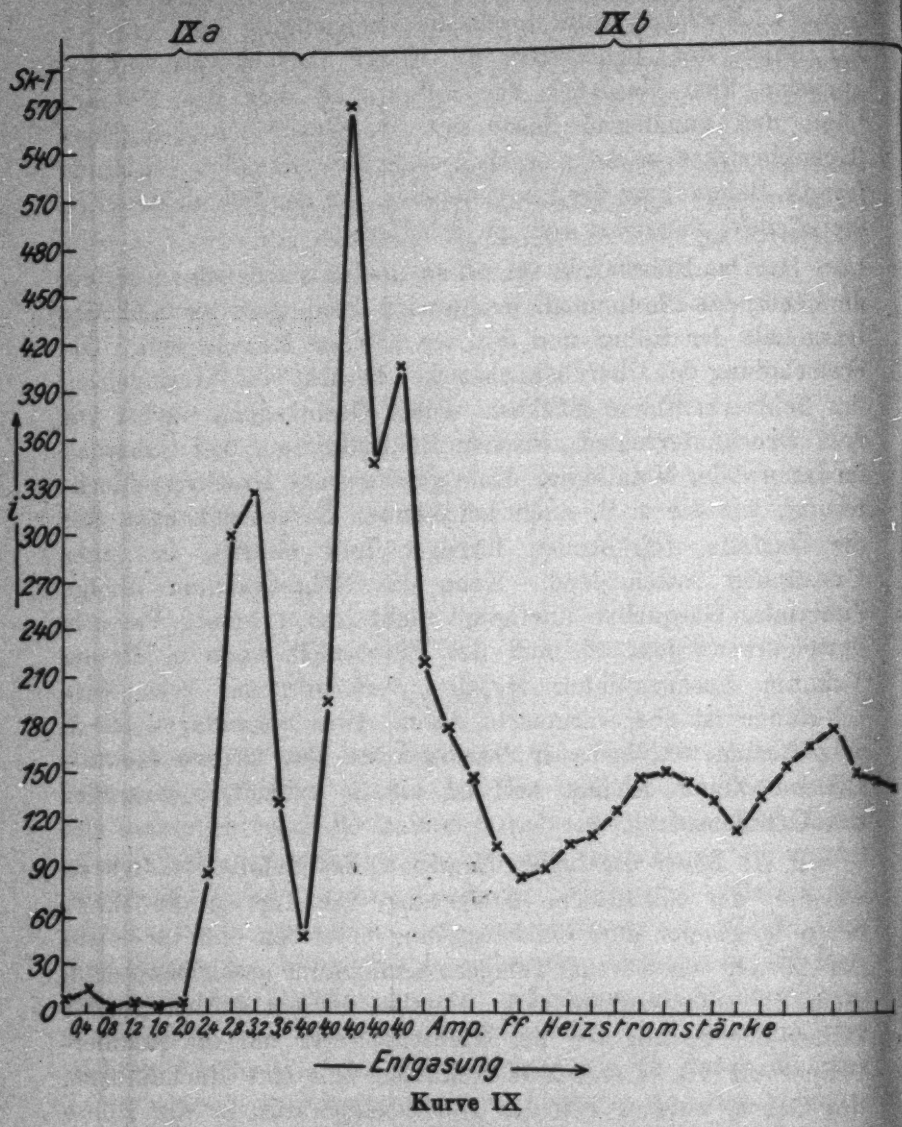
Schlitz hindurchtreten können, sondern auf den Auffangzylinder treffen müssen, dieser Effekt nicht auftreten. Dieser Fall war im Versuchsrohr 2 verwirklicht (vgl. S. 82).

VI. Nachdem nun durch die Beobachtung sich ergeben hat, daß der lichtelektrische Effekt der Wechselwirkung zwischen dem Gasdruck der Röhre und dem des Metalles folgt, und annähernd linear mit der Gasfreiheit des Oberflächenbezirkes wächst, ergeben sich die folgenden Leitlinien für die Behandlung des Photometalles, um den lichtelektrischen Metalleffekt möglichst rein zu erhalten:

1. Das Röhrenvakuum ist so hoch als möglich zu halten. Je höher das Photometall entgast ist, desto geringer muß der Gasgehalt der Röhre und der der übrigen Metalle sein. Die Gasbeladung des Oberflächenbezirkes bewirkt eine Verringerung des lichtelektrischen Effektes. Diese Gasbeladung wächst mit dem Druckunterschied zwischen Röhrenvakuum und Gasdruck im Innern der Metallfolie. Eine ganz geringe Druckverschlechterung, wie sie z. B. auch bei kleinen Niveausenkungen der die Gasfalle umgebenden flüssigen Luft eintritt, ist unter Umständen entscheidend. Kann das Röhrenvakuum infolge dauernder Gasquellen überhaupt nicht zum extremen Vakuum gesteigert werden, so muß der Photoeffekt eines in diesem Vakuum hochgeglühten Metalles verschwinden. Das Verschwinden ist aber verursacht durch etwas Sekundäres, durch den Sprung, welchen der Gasdruck an der Grenze Metall–Röhrenvakuum erleidet und ist um so evidenter, je größer das Gefälle ist.

2. Je höher die innere Entgasung des Metalles ist, bis zu welcher die allmähliche Steigerung der Temperatur führt, desto langsamer muß die Steigerung derselben und vor allem der Abstieg wieder zum Temperaturminimum geschehen; denn auch die Gasaufnahme eines Metalles ist um so heftiger, je steiler der Sprung von der Glühtemperatur auf die Zimmertemperatur ist. Langsames Abkühlen hält eine Rückdiffusion des Gases, welches bei der Höchsttemperatur in die Röhre getreten ist und sich noch in der Nähe des zu entgasenden Metalles befindet, zurück, bis es von den Pumpen fortgenommen ist.

Kurve IX zeigt den lichtelektrischen Effekt des *Tantals* (Versuchsrohr 4, vgl. Seite 84), bei welchem die eben dargelegten Leitlinien berücksichtigt worden waren, indem



Kurve IX

1. das Metall langsam vorentgast wurde, je eine halbe Minute mit dem auf IXa angeschriebenen Heizstromstärken (4,0 Amp. ist hohe Weißglut des Tantals). Die Erwärmung

mit 3,6 Amp., bzw. dann erst recht mit 4,0 Amp. haben eine Druckverminderung des Metalles zur Folge, welcher die Verbesserung des Röhrenvakuums noch nicht gefolgt ist. Deshalb steigt nach dem Abkühlen des Metalles die Gasbeladung an der Oberfläche und der lichtelektrische Effekt ist kleiner geworden.

2. Das Entgasen des Metalles wurde daraufhin unterbrochen, das Pumpen hingegen fortgesetzt. Die nach langem Pumpen wieder einsetzende Erhitzung des Tantals geschah mit derselben Temperatur, mit welcher zuletzt geglüht worden war, mit 4,0 Amp. Die Erhöhung auf die Höchsttemperatur wurde sehr allmählich vorgenommen, desgleichen das Zurückgehen auf Zimmertemperatur. Jede Erhitzung dauerte eine Viertelstunde (fünf Minuten Höchsttemperatur).

3. Um den Pumpen Gelegenheit zu geben, das Gas, welches sich während der Abkühlung etwas aufgelagert hatte, wenigstens wieder zum Teil abzusaugen, kam der lichtelektrische Effekt erst eine Viertelstunde nach Abstellen des Heizstromes zur Beobachtung.

4. Die Dauer der Belichtung nach der eben erwähnten Viertelstunde wurde gerade so lang bemessen, um noch eine einwandfreie Feststellung des Effektes zu ermöglichen. Langes Belichten war zu vermeiden.

Die Kurve IXb zeigt, daß das Röhrenvakuum zunächst so gut war, daß es die durch das Glühen austretenden Gase aufnehmen konnte und trotzdem noch besser war als das Metallvakuum. Die von Gas freie Metalloberfläche gibt deshalb einen sehr großen lichtelektrischen Effekt. Der weitere Verlauf der Kurve zeigt wechselnden lichtelektrischen Effekt bei fortschreitender Metallentgasung und dauerndem Pumpen als Wirkung wechselnder Gasbeladung der Metalloberfläche. Es ist jedoch die Tendenz des lichtelektrischen Effektes unverkennbar, im Verlauf des Entgasungsprozesses aus einem tiefen Minimum herauszuwachsen. Diese Tendenz erklärt sich dadurch, daß

1. der Gasdruck in der Zelle und in den die Photoelektrode umgebenden Metallen infolge der Gesamtentgasung weitgehend herabgesetzt wird und damit auch die Möglichkeit, die Photoelektrode an ihrer Oberfläche nach jeder Erhitzung

COLLEGE LIBRARY

(Entgasung) mit Gas zu beladen und den lichtelektrischen Effekt zu verkleinern;

2. der Gasgehalt im Photometall dauernd infolge Pumpens und Glühens nach und nach so erniedrigt wird, daß die ausgetriebenen Gasmengen auch ein sehr gutes Röhrenvakuum schließlich nicht mehr so stark — als Ursache einer Gasbeladung der Oberfläche — verschlechtern können, weil die Pumpen die austretenden Gasspuren fast im Augenblick des Entweichens aus dem Metall wegnehmen;

3. der Gasgehalt der Photozelle als solcher dauernd absolut verbessert wird und der Oberflächenbezirk der Photoelektrode sich darum mit immer weniger Gas beim Abkühlen beladen kann. (Die Meßreihe konnte nicht weiter geführt werden, da infolge der langen Erhitzung ein Kontakt in der Röhre sich gelockert hatte.)

VII. Die Messungen am Tantal können bei den ihnen durch die folgenden Gründe mechanischer Unvollkommenheit anhaftenden Mängeln keine Absolutwerte ergeben, sie haben lediglich qualitativ-quantitative Bedeutung.

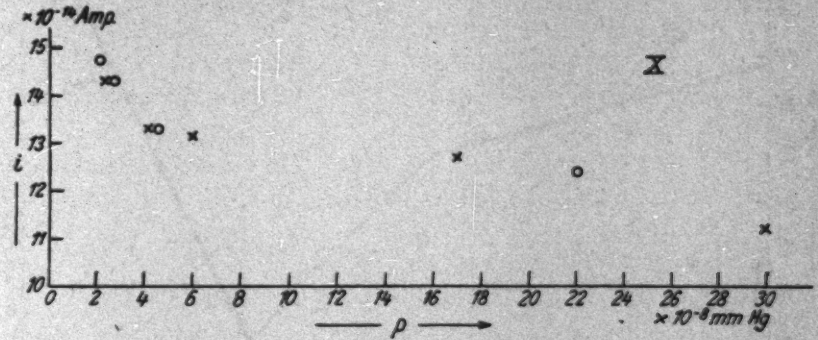
1. Die Tantalfolie war aus Tantaldraht ohne eigens hierzu vorgerichtete maschinelle Einrichtung von mir mit einer Handwalze gewalzt worden. Es ist zu vermuten, daß der Querschnitt der Folie bei der nicht völlig gleichmäßig möglichen Drehung des Räderwerkes der Walze nicht überall gleich gewesen ist. Dies hat zur Folge, daß

2. in der Folie Spannungen auftraten, welche Lageveränderungen der Folie im Gefolge hatten. Dies zeigt sich besonders beim Glühen, so daß

3. die Entgasung des Auffangzylinders durch Elektronenbombardement unterbleiben mußte, weil die glühende Tantalfolie so nahe an den Auffangzylinder rückte, daß beim Anlegen einer hohen Spannung die Möglichkeit eines Kurzschlusses vorhanden war. In den Röhren mit Tantal war also kein extremes Vakuum zu erzeugen. Dies ist auch die Ursache, daß der Anstieg des lichtelektrischen Effektes auf Kurve IX durch Teilminima hindurchgeht.

Kurve X zeigt nun, daß der lichtelektrische Effekt eines extrem entgasten Photometalles, des *Platins, linear ansteigt mit der dauernden Verbesserung eines extremen Röhrenvakuums.* Das

Platin war rund 16 Stunden mit 6,0 bzw. 6,8 Amp. — eine Steigerung über diese Heizstromstärke hinaus war nicht möglich, weil dadurch die Röhre gefährdet worden wäre — hoch entgast worden; der Gasgehalt war also so extrem niedrig, daß die geringste Druckerhöhung in der Röhre, wie sie z. B. durch den Abschluß des Röhrenvakuums von den Pumpen bewirkt wird, eine nicht direkt meßbare Gasbeladung der Metalloberfläche und damit eine Verkleinerung des lichtelektrischen Effekts verursacht. Die Werte, die der lichtelektrische Effekt des Platins nach Abschluß der Röhre vom Pumpsystem noch

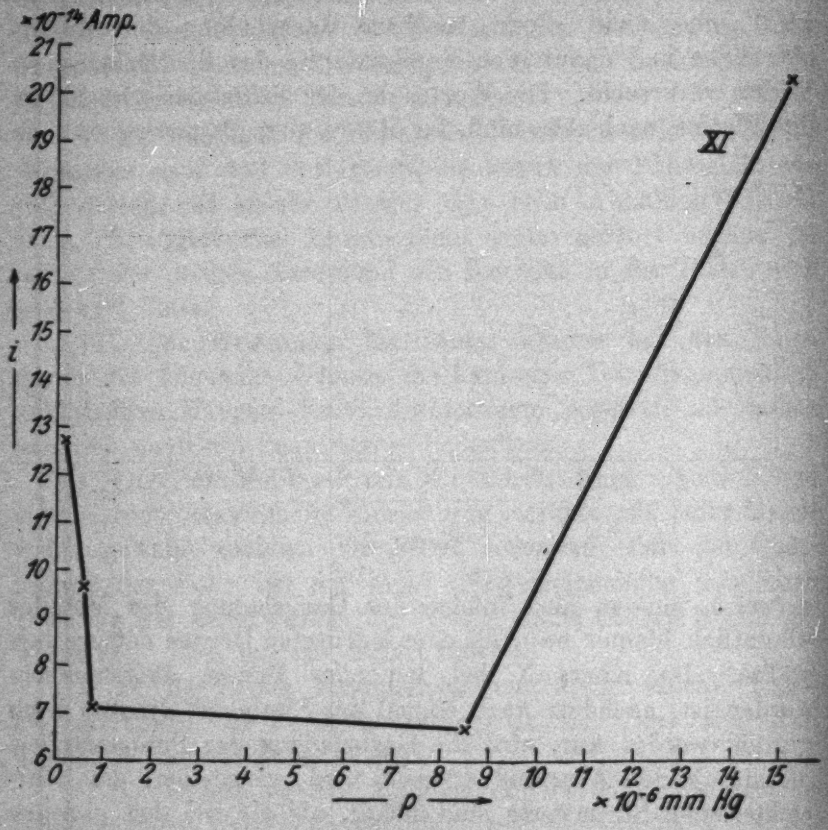


Kurve X

aufweist, müssen also infolge der Gasbeladung des Metalles wesentlich kleiner sein, als dem indizierten Drucke entsprechen müßte. Da Kurve X bei laufender Pumpe aufgenommen worden ist, nachdem noch einmal das Platin 20 Minuten hoch geglüht worden war, wird die Gasbeladung des Photometalles, die durch den Abschluß erreicht wird, vermieden, die lichtelektrischen Stromwerte sind höher, als sie bei den gleichen Drucken in der abgeschlossenen Photozelle sind. Die Werte werden ferner größer, weil sich infolge des Pumpens der trotzdem noch vorhandene Gasgehalt des Photometalles verringert. Die Beobachtungen wurden an zwei einander folgenden Tagen gemacht (0 am zweiten Tage).

VIII. Der Nachweis für die Richtigkeit der bisherigen Darlegungen ist noch dadurch zu führen, daß in die abgeschlossene Zelle absichtlich Spuren von Gas — Wasserstoff — durch das Palladiumröhrchen gegeben werden.

Kurve XI zeigt, daß der lichtelektrische Effekt des *Platins* infolge der absichtlich eingeführten, sehr geringen Mengen von Wasserstoff sinkt, daß er nahezu unverändert bei weiterer Zugabe von Wasserstoff im Minimum verharrt, daß er endlich bei noch weiterer Zugabe von Wasserstoff sehr groß wird.

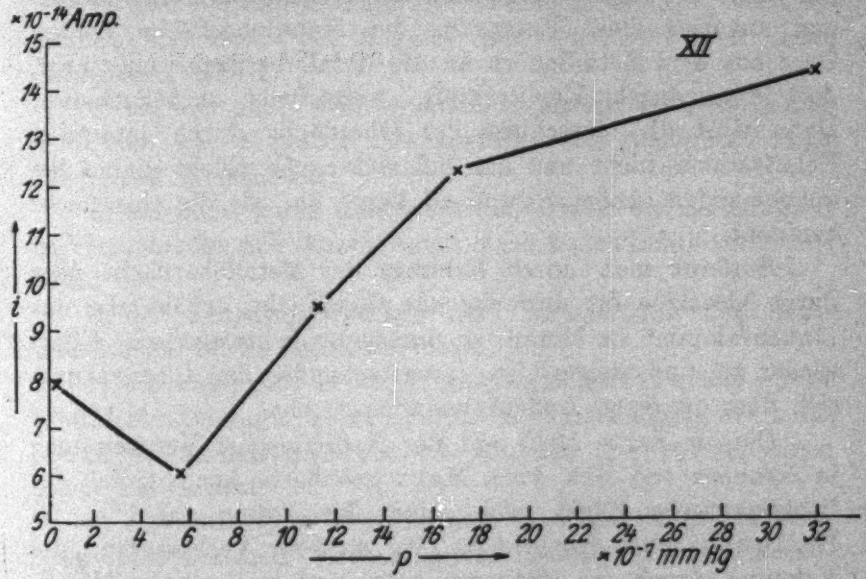


Kurve XI

Der steile Abfall des lichtelektrischen Effekts wird bewirkt durch die infolge der Wasserstoffzugabe ins Röhrenvakuum erfolgten Gasbeladung des Platins. Die nach und nach in das Metall eindringenden Gase vermindern einerseits die Gasmenge im Oberflächenbezirk, andererseits verringern sie auch das Druckgefälle von außen nach dem Metall, weshalb ein weiteres Zugeben von Gas den lichtelektrischen Effekt nicht mehr so heftig herabmindert. Weitere Gaszufuhr täuscht eine ein-

setzende Steigerung des lichtelektrischen Stromes vor, die aber durch Ionenbildung hervorgerufen ist.

Durch das Hineinbringen von Gas in die Zelle haben sich die Metallteile und die Glaswände bis zu einem gewissen Grade mit Gas angereichert. Langes Pumpen wird wohl in der Röhre bei Verbindung mit dem Pumpsystem einen niedrigen Gasdruck, aber kein extremes Vakuum, für welches Ausglühen der Metalle und Ausheizen der Glaswände notwendige Vorbedingung ist, erzeugen. Während des Glühens in einem solchen relativ guten Vakuum nimmt dann ein hoch entgastes



Kurve XII

Metall Gas auf, vor allem während des Abkühlens. Ein kurzes, 20 Minuten dauerndes Glühen des Platins muß darum eine andere Beschaffenheit des Photometalles hervorrufen, als sie in einem extremen Vakuum möglich war.

Kurve XII zeigt den lichtelektrischen Effekt von Platin, welches in einem relativ guten Vakuum 20 Minuten hoch geglüht worden war. Stufenweises Verschlechtern des Röhrenvakuums durch Wasserstoffzugabe kann darum nicht die in Kurve XI dargestellten Vorgänge reproduzieren, sondern nur eine qualitative Bestätigung der Hypothese ergeben, daß für

den lichtelektrischen Effekt der Gasdruck an der Oberfläche maßgebend ist, welcher in der Versuchszelle nicht mehr der gleiche ist.

Durch die vorstehenden Experimente ist eindeutig gezeigt, daß Außenvakuum und Metallvakuum nicht für sich die Höhe des Photoeffekts bestimmen, sondern daß diese durch beide Faktoren und ihr gegenseitiges Verhältnis wesentlich bestimmt ist, aber mit zunehmender Entgasung beider fortgesetzt ansteigt. Die Hallwachssche Beobachtung der scheinbaren Abnahme des Photoeffektes der Metalle erklärt sich im Lichte der Untersuchungen folgendermaßen: Bei hohem Außenvakuum und unvollständiger Entgasung der Metalloberfläche werden Gase aus dem Metallinnern an die Metalloberfläche angesaugt, dort aber durch Kapillarkräfte weitgehend zurückgehalten. Dann wird die Gasschicht der Oberfläche durch Ionisation Polarisationsschicht und der lichtelektrische Effekt nimmt bei zunehmendem Außenvakuum so lange ab, als die Gasschicht zunimmt.

Entfernt man durch Erhitzen der Metalloberfläche oder durch Abwarten die dort sitzende Gasschicht, erhöht also das „Innenvakuum" im Metall, so nimmt der lichtelektrische Effekt wieder zu, und steigend zu, je weitgehender das Innenvakuum sich dem extremen Außenvakuum angleicht.

Die im Jahre 1920 auf der Naturforscher-Versammlung in Nauheim von Hrn. Prof. Marx geäußerte Ansicht, daß der lichtelektrische Effekt nach seiner Versiegung auf 1‰ im Hallwachsschen Experiment, bei weiterer Verbesserung des Vakuums durch ein Minimum geht, und zum reinen Metalleffekt ansteigt, ist demnach zutreffend. Die Polarisationsschicht in den okkludierten Gasen der Metalloberfläche, welche die Hallwachssche Versiegung bedingt, hat mit dem eigentlichen Photoeffekt nichts zu tun. Die großen Werte aber, welche vor Eintritt des Minimums, also bei höheren Gasdrucken des Außenvakuums beobachtet werden, erklären sich daraus, daß bei höherem Außendruck eine ungleich geringere Anreicherung von Gas an der Metalloberfläche zu erwarten ist, eine Doppelschicht sich also nicht ausbildet, und überdies die Ionisation der Gasreste eine scheinbare Steigerung des Photoeffektes bewirkt, die mit dem wahren Metalleffekt nichts zu tun hat.

D. Zusammenfassung.

Die Summe aller Versuche hat ergeben, daß

1. das Außenvakuum einer lichtelektrischen Zelle — das Vakuum der die Photoelektrode umgebenden Metalle inbegriffen — den lichtelektrischen Effekt eines Metalles bestimmt; denn

a) eine Verbesserung des Röhrenvakuums setzt die Gasbeladung des Photometalles herab und vergrößert den lichtelektrischen Effekt;

b) eine Verschlechterung des Röhrenvakuums verstärkt die Gasbeladung des Photometalles und verringert den lichtelektrischen Effekt;

c) ein sehr gutes Röhrenvakuum verhindert die Gasbeladung eines sehr gut entgasten Photometalles und ermöglicht somit den reinen Metalleffekt;

d) ein nicht gutes Röhrenvakuum erhöht die Leitfähigkeit im Versuchsrohr und täuscht somit einen hohen lichtelektrischen Effekt vor;

2. der Entgasungszustand des Photometalles den lichtelektrischen Effekt bestimmt; denn

a) ein nicht sehr hohes Metallvakuum gibt in einem relativ guten Röhrenvakuum keine Ursache zur Gasbeladung der maßgeblichen Oberflächenschicht des Metalles und bewirkt einen hohen Photoeffekt;

b) ein sehr hohes Metallvakuum in einem relativ schlechteren Röhrenvakuum verursacht eine Gasbeladung der Metalloberfläche und dadurch einen kleinen Photoeffekt, bzw. Verschwinden des Photoeffekts;

c) ein sehr hohes Metallvakuum in einem extremen Röhrenvakuum gibt keine Gasbeladung des Photometalles und darum die Möglichkeit, einen hohen Metalleffekt zu beobachten;

3. also der lichtelektrische Effekt weder allein vom Entgasungszustand des Photometalles, noch von dem der Röhre allein, noch von der absoluten Höhe beider allein abhängt, sondern nur von dem Gaszustand an der Metalloberfläche. Dieser aber ist bei thermischer Entgasung des Metalles und mechanischer Evakuierung des Außenvakuums Funktion des — nur langsam sich ausgleichenden — relativen Druckunter-

schiedes des Gases im Metall und des Gasdruckes außen. Mit abnehmender Oberflächengasbeladung steigt der lichtelektrische Effekt.

Vorliegende Arbeit[1]) ist auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Marx im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Geheimen Hofrat Prof. Dr. Otto Wiener für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit und für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er alle Hilfsmittel des Institutes zur Verfügung gestellt hat, und Hrn. Prof. Dr. Erich Marx für die Anregung zu dieser Arbeit und für die dauernde Unterstützung ergebenst zu danken. Ebenfalls sei den Freunden und Förderern der Universität Leipzig für die finanzielle Hilfe zur Beschaffung der Röhre, der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung eines Elektrometers, sowie der Firma Körting & Mathiesen für den schenkungsweise überlassenen Transformator zur Wirbelstromheizung bestens gedankt.

Leipzig, im Dezember 1925.

---

1) Die Ergebnisse dieser Arbeit sind gelegentlich eines Referates bereits am 8. Juni 1925 zur Gautagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden vorgetragen worden.

(Eingegangen 11. März 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

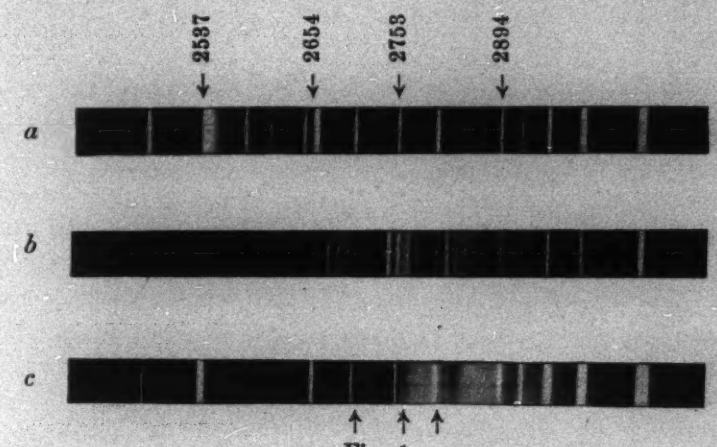


Fig. 1

a Quecksilberlampespektrum
b Fluorescenzspektrum des Benzoldampfes bei höheren Drucken
c Fluorescenzspektrum des festen Benzols bei 0°
(Die Pfeile deuten auf Bandkanten hin)

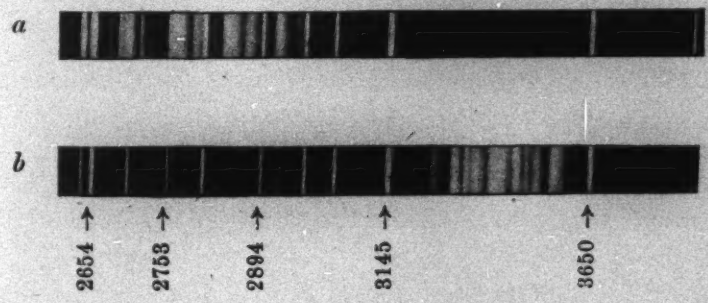


Fig. 2

a Emissionsspektrum des festen Benzols bei −190°
b Emissionsspektrum des festen Naphthalins bei −190°

1926 № 10

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Theorie der Dauerströme in Supraleitern; von Erich Kretschmann*

Kamerlingh Onnes[1]) hat in letzter Zeit folgende merkwürdige Beobachtung mitgeteilt: In einer supraleitenden bleiernen Hohlkugel (Durchmesser 3 cm) wurde bei 4,2° durch Entfernen eines äußeren Magnetfeldes ein in koaxialen Kreisen umlaufender Dauerstrom (von ~ 100 A)[2]), induziert. Ein schräg zu seiner wagerechten Achse stehendes, ebenfalls wagerechtes, magnetisches Feld, ~ 100 Gauss, übte auf die Kugel ein bequem meßbares Drehmoment um ihre Aufhängerichtung aus. Dieses Drehmoment blieb nun stundenlang, bis auf höchstens $^1/_{50000}$ die Stunde, das gleiche. Die magnetischen Kräfte konnten folglich trotz ihrer Größe keine merkliche Verschiebung der Stromlinien auf der Kugel bewirken.

Kamerlingh Onnes zog daraus den unvermeidbar erscheinenden und durch eine theoretische Untersuchung von H. A. Lorentz[3]) noch gestützten Schluß, daß die Leitungselektronen von Atom zu Atom in festen Bahnen weitergegeben würden, aus denen sie durch die angewandten magnetischen Kräfte nicht hinausgedrängt werden könnten.[4]) Diese Vorstellung

1) H. Kamerlingh Onnes: Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden, Supplement 50 zu Nr. 157—168. Weiterhin werden die Communications einfach als „Comm. Nr. . . ." angeführt. — Eine genauere Beschreibung des Versuchs findet sich bei W. Tuyn, Weerstandsmetingen in vloeibaar Helium Diss. Leiden 1924, S. 122ff. § 48. Vgl. im Folg. § 8.

2) Nach Zahlangaben von W. Tuyn, a. a. O. S. 121 von mir abgeschätzt.

3) H. A. Lorentz, ebenfalls in Supplem. 50 zu Comm. Nr. 157—168. S. 37—40, findet, daß bei freier Beweglichkeit der Leitungselektronen ihre Zahl größer als das $14\,H/a\,\delta$ fache der Atomzahl sein müßte, wo H das Magnetfeld in Gauss, a der Halbmesser und $\delta = 0{,}04$ cm die Dicke der Hohlkugel sind.

4) Wenigstens solange das magnetische Feld nicht den Schwellwert (600 Gauss im betrachteten Falle) überschreitet, bei dem die Supraleitfähigkeit aufhört.

entspricht im wesentlichen den Ansichen über Elektrizitätsleitung in Metallen, die von Stark, Lindemann und eingehender von J. J. Thomson, sowie neuerdings von Höjendahl ausgesprochen worden sind.[1])

Der fast handgreiflichen Widerlegung, die jede mit frei beweglichen Elektronen arbeitende Theorie in dem beschriebenen Versuche zu finden scheint, stehen aber ebenso handgreifliche Bedenken gegenüber, die sich gegen die Annahme einer Bewegung der Leitungselektronen in festen Strombahnen erheben, sobald man diese Vorstellung nur ein wenig im einzelnen auszubauen versucht.

Zunächst die Stärke der einzelnen Stromfäden: Erfolgt die Bewegung der Elektronen eines solchen Fadens, wie es das Rutherford-Bohrsche Atommodell verlangt und Kamerlingh Onnes auch annimmt[2]) auf aneinanderstoßenden Teilen von Quantenbahnen einer einfachen oder doppelten Atomreihe[3]) in der Weise, daß alle Teilbahnen gleichzeitig von je einem Elektron durchlaufen werden, so kann der Abstand, a, zweier aufeinanderfolgenden Elektronen nicht größer als etwa der anderthalbfache Atomabstand sein, $a \sim 5 \cdot 10^{-8}$ cm, während ihre Geschwindigkeit v ungefähr gleich der für eine Quantenbahn der äußersten Schale des Atoms gegebenen, also mindestens gleich 10^8 cm/sec zu setzen ist.[4]) Daraus ergibt sich als *unteilbare* Stromstärke des einzelnen Fadens: 0,3 mA. Über Beobachtungen an Strömen von wenigen Milliampere in Supraleitern ist von Kamerlingh Onnes und Mitarbeitern mehrfach berichtet worden[5]), ohne daß meines Wissens das Auftreten unteilbarer Stromeinheiten je erwähnt wäre.

1) J. Stark, Jahrb. Rad. El. 9. S. 269. 1917 und 17. S. 161. 1921; F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29. S. 127. 1915; J. J. Thomson, Phil. Mag. 30. S. 192. 1915; K. Höjendahl, Phil. Mag. 48. S. 349. 1924.

2) H. Kamerlingh Onnes, a. a. O. § 7c.

3) Nach Höjendahl a. a. O. setzt sich die Bahn aus einer Reihe von Schleifen (Tauchbahnen) zusammen, welche die gegeneinander versetzten Atome zweier paralleler Reihen in abwechselndem Sinne umschlingen.

4) Das ist die Geschwindigkeit auf einer mit dem Halbmesser $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm um die (effektive) Kernladung e beschriebenen Kreisbahn. Auf Hrn. Höjendahls Tauchbahnen kämen wohl noch größere Geschwindigkeiten heraus.

5) Vgl. z. B. die zahlreichen Angaben dieser Art bei W. Tuyn, a. a. O.

Jedenfalls müßte eine solche Erscheinung noch bei viel kleineren Geschwindigkeiten v leicht nachweisbar sein und würde gegebenenfalls den bestes Beweis für das Vorhandensein der Stromfäden liefern.

Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß ein *grundsätzlicher* Unterschied zwischen den Wirkungen magnetischer und elektrischer Kräfte auf ein bewegtes Elektron dem Relativitätspostulate widerspricht, dem zufolge die beiden Teile des Kraftausdrucks

$$e(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[v\,\mathfrak{H}])$$

vollständig gleichberechtigt sind, da sie bei Geschwindigkeitsänderung des Bezugssystems in einander übergehen.

Abgesehen hiervon besteht eine große Härte in der Annahme, daß die Kraft des magnetischen Feldes trotz ihrer Größe, die bei 100 Gauss, $v = 10^8$ cm/sec und $v \perp \mathfrak{H}$ der eines elektrischen Feldes von $100 \sim$ cm gleichkommt, ganz ohne Wirkung auf die Strombahnen bleiben soll, während diese von hiergegen ganz verschwindend kleinen elektrischen Kräften zerstört und in jeder beliebigen Richtung neu gebildet werden können.[1])

Wenden wir uns daher, den eingangs beschriebenen Versuch zunächst außer acht lassend, wieder der Vorstellung „frei" oder besser ungeordnet bewegter Leitungselektronen zu, so finden wir den wohl schwersten Einwand gegen ihre Gültigkeit bei tiefen Temperaturen, wie bekannt, in dem Verschwinden der spezifischen Wärme mit $T \to 0$, die bei Metallen genau wie bei Nichtleitern keinen Beitrag der kinetischen Energie von Leitungselektronen erkennen läßt.[2])

Dieser Tatsache ist unbedingt Rechnung zu tragen. Das kann aber meines Erachtens nicht dadurch geschehen, daß man den freien Elektronen bei tiefen Temperaturen einen

1) Vgl. dazu in Comm. Nr. 141, § 9, Fig. 2 den supraleitenden Stromschlüssel aus Blei. Übrigens muß der Bildung der Strombahnen in jedem nicht ganz geradlinig zwischen seinen Elektroden ausgespannten Leiter eine unter Umständen recht verwickelte Verschiebung und Anhäufung freier Ladungen vorangehen, durch die das elektrische Feld erst überall die Richtung der Leiterachse erhält.

2) S. z. B. W. Meißner, Jahrb. Rad. El. 17. S. 263. 1921 und R. Seeliger, Enz. d. Math. Wiss. V. 2 S. 777 ff.

andern als den klassischen Wert $^3/_2 kT$ ihrer mittleren kinetischen Energie zuschreibt. Denn wie früher[1]) gezeigt, ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der freien Elektronen mit dem obigen Mittelwerte der kinetischen Energie die einzige, die für beliebige Stoffe das richtige, aus dem Planckschen Strahlungsgesetz folgende Verhältnis der Ausstrahlung zur Absorption im Grenzfall unendlich langer Wellen ergibt. Eine Abweichung von dem Energiewerte $^3/_2 kT$, etwa auf Grund der — zweifelhaften — Anwendung einer Theorie der Gasentartung auf die freien Elektronen, widerspräche somit dem Planckschen Strahlungsgesetze.

Es bleiben demnach nur noch die Möglichkeiten, daß entweder die Zahl der freien Elektronen, wenigstens bei tiefen Temperaturen, sehr klein gegen die der Atome ist, oder daß die Zunahme ihrer kinetischen Energie bei Erwärmung durch Abnahme der potentiellen Energie des Körpers gerade ausgeglichen wird. Das erste ist, abgesehen von allen sachlichen Bedenken, nur ein Verlegenheitsausweg, der erst in letzter Linie in Betracht kommt. Dagegen ist der Ausgleich der potentiellen und kinetischen Energie nach den bekannten Gleichgewichtssätzen, die von Schottky[2]) in allgemeiner Form ausgesprochen, zwischen diesen Energiearten bestehen, auch rein theoretisch, ohne Rücksicht auf das tatsächliche Verhalten der spezifischen Wärme betrachtet, keineswegs unwahrscheinlich. — Man könnte sogar eher einen übermäßigen Ausgleich, mit negativem Beitrag zur spezifischen Wärme, als einen unvollständigen erwarten. — Wenn daher im folgenden wie in den früheren Arbeiten des Verfassers[3]) über elektrische Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit der klassische Wert der mittleren kinetischen Elektronenenergie benutzt wird, so geschieht das unter der Annahme, daß der genannte Ausgleich

---

1) Verf. Metallische Leitfähigkeit, ... Ann. d. Phys. 74. S. 189 bis 215 (1924). Vgl. § 9, S. 206—207.

2) W. Schottky, Phys. Ztschr. 21. S. 232. 1920.

3) Verf. a. a. O. und: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit", Ann. d. Phys. 74. S. 405—444. 1924 im folgenden einfach unter „G. S." angeführt. Ferner: „Zur Theorie der Supraleitfähigkeit ..." Schriften d. Königsberger Gel.-Ges., 1. Jahrg., Heft 6, 1925.

tatsächlich stattfindet, obwohl seine theoretische Begründung[1]) zurzeit noch aussteht.

Trotz alledem wäre die in den eben genannten Arbeiten dargestellte Theorie natürlich unhaltbar, wenn sie keine Rechenschaft von dem eingangs angegebenen Versuchsergebnisse geben könnte. Das ist nun im letzten Teile V, der vorliegenden Arbeit getan, und zwar gelingt es vollständig ohne irgendwelche Abänderung der früher entwickelten Vorstellungen, einfach auf Grund der Tatsache, daß die Kräfte eines Magnetfeldes, ohne sich deshalb *grundsätzlich* von elektrischen Kräften zu unterscheiden, doch die Bewegungen vieler durcheinander fliegender Elektronen in ganz anderer Weise beeinflussen als ein elektrisches Feld (§ 10).

Im ersten und zweiten Teile der Arbeit ist noch einmal kurz die Bedingung der Supraleitfähigkeit abgeleitet und auf die im Innern des Leiters wirkenden elektrischen und magnetischen Felder angewandt. Von der früheren Darstellung des Gegenstandes in G. S. unterscheidet sich die jetzige, außer durch die zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen vorgenommenen Kürzungen, durch die Entfernung einer überflüssigen Voraussetzung (s. § 1, S. 114, Anm. 1), durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit der trägen Masse des Elektrons von seiner Geschwindigkeit[2]) und durch die neu hinzugekommene, den Hauptinhalt von Teil II bildende nähere Bestimmung und zahlenmäßige Abschätzung des von dem intermolekularen

---

1) Diese dürfte vermutlich erst zugleich mit einer Einordnung der „freien" Leitungselektronen in die Quantentheorie zu geben sein. Es mag wohl sein, daß auch jedes dieser Elektronen in jedem Augenblicke mit einem oder mehreren Atomen in quantenmäßiger Bindung steht. Doch glaube ich, daß diese Bindungen jedenfalls *unregelmäßig* wechseln, und daß hierfür die von mir angenommene ungeordnete Bewegung ein adäquater (durch die Darstellung der Vorgänge in Raum und Zeit bedingter) Ausdruck ist.

2) Das mag nicht überflüssig erscheinen, wenn man bedenkt, daß nach den letzten Versuchen von Kamerlingh Onnes, Supplement 50 zu Comm. Nr. 157—168, der bei supraleitendem Blei von 4,2° noch vorhandene Restwiderstand höchstens den 10^{13}ten Teil (vermutlich noch weniger, s. im folg. § 11, Gl. 38) des Widerstands bei 0° C beträgt, während für freie Elektronen bei 4,2° abs. schon v^2/c^2 im Mittel $> 2 \cdot 10^{-9}$ ist.

magnetischen Felde unmittelbar den strömenden Elektronen entgegengesetzten Widerstandes (§§ 4 u. 5).

Im nächsten Abschnitte, III, der Arbeit wird aus der Bedingung der Supraleitfähigkeit mittels einer sachlich naheliegenden Annahme eine besonders einfache Formel für den spezifischen Widerstand abgeleitet.

Diese dient im IV. Teile dazu, am Beispiel eines Bleirings, den Kamerlingh Onnes als Leiter von Dauerströmen benutzte, die bei Supraleitung bestehenden Verhältnisse zahlenmäßig im einzelnen darzustellen.

Eine theoretische Darstellung weiterer Tatsachen der metallischen Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit hoffe ich demnächst vorzulegen.

I. Die Bedingung der Supraleitfähigkeit

§ 1. In einem makroskopisch isotropen und homogenen, einfach geschlossenen metallischen Elektrizitätsleiter seien N Leitungselektronen. Von ihnen seien jeweils $N_f \leqq N$ Elektronen „frei", so daß eine ungeordnete Bewegung sowohl der einzelnen Elektronen, wie ihrer Gesamtheit, des „Elektronenvereins", auch bei fehlender E. M. K. zustande kommt.

Der Leiter besitze überall einen zu seiner Oberfläche senkrechten ebenen Querschnitt, und s bezeichne die zu diesem senkrechte Richtung in bestimmtem Umlaufssinne.

Um der Abhängigkeit der trägen Masse eines Elektrons von seiner Geschwindigkeit, $\mathfrak{v}$, im folgenden bequem Rechnung zu tragen, führe ich seine auf die Masseneinheit bezogene Bewegungsgröße $\mathfrak{B}$ ein, das ist der räumliche Teil des Vierervektors der Geschwindigkeit, und bezeichne jetzt:

$$(1) \qquad s' = \frac{\Sigma \mathfrak{B}_s}{N}$$

als die „Vereinsgeschwindigkeit" in der s-Richtung, wobei in der Summe die $\mathfrak{B}_s$-Werte der gebundenen Elektronen gleich

1) Die ausführlichere Ableitung dieser Bedingung auf zwei verschiedenen Wegen in G. S. §§ 2—10 setzt (wenigstens scheinbar) Gleichwertigkeit der positiven und negativen Zeitrichtung voraus, a. a. O. S. 411, was hier nicht verlangt wird. Es dürfen die Vergrößerungen von s' in anderer Weise, z. B. durchschnittlich schneller oder langsamer erfolgen als die Verkleinerungen.

Null zu setzen sind. Diese „Vereinsgeschwindigkeit" unterscheidet sich von der früheren[1]) wie $\mathfrak{B}_s$ von $\mathfrak{v}_s$ nur um einen winzigen Bruchteil $\sim \mathfrak{v}^2/c^2$.

Die Verteilungsfunktion der Bewegungsgrößen $\mathfrak{B}_s$ bleibt die Maxwellsche[2]) *und die aus ihr folgenden zufälligen Abweichungen des Mittelwertes s' vom Werte Null entstehen demgemäß auch in der früher abgeleiteten Form, daß sich der normalen Maxwellschen Verteilung der $\mathfrak{B}_s$ eine gemeinsame Strömung aller freien Elektronen überlagert.*[3]) *Das ist der gleiche Bewegungszustand wie er durch eine äußere elektrische E.M.K. erzeugt wird, und auf diesem Umstande beruht es, daß der Widerstand des Leiters gegen einen durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Elektronenstrom bestimmt werden kann aus dem Abfall, den s' bei Fehlen der E.M.K.*[4]) *von einem zufällig erreichten gegebenen Anfangswerte, $s_0' > 0$, aus im Mittel erleidet.*

§ 2. Gemittelt über zahllose Zeitelemente, während deren s' zufällig in dem Wertbereiche s_0' bis $s_0' + ds_0'$ liegt, mögen die auf s_0' folgenden Werte von s' abnehmen nach dem Gesetze:

$$s_0' \cdot \mu(s_0', t) \qquad \mu(s_0', 0) = 1 \tag{2}$$

Der Abfall von μ mit der Zeit wird als monoton vorausgesetzt.[5])

Supraleitfähigkeit tritt ein, wenn μ zeitlich konstant wird, d. h. wenn seine sämtlichen Anfangsableitungen nach der Zeit

---

1) Verf. Ann. d. Phys. 74. S. 195. § 2 (1924) oder G.S. § 1. S. 408.

2) S. z. B. Verf., Phys. Ztschr. 25, S. 162. 1924.

3) S. Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 209. § 11. 1924. Die Krümmung des Leiters hat natürlich eine, in der Regel geringe Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom Orte zur Folge. Diese wird bei kreisförmigen Stromlinien jedenfalls proportional zum Krümmungsradius, wobei die freien Elektronen einen Bewegungszustand (Rotation der Gesamtheit), annehmen, der von Boltzen am (Kinet. Gastheorie I. S. 139. § 19. 1896) für die Atome eines Gases als stationär nachgewiesen ist.

4) Für die Bedingung der Supraleitfähigkeit ist es gleichgültig, ob man sich dabei auch die Selbstinduktion aufgehoben denkt oder nicht. Die Größe des Widerstandes ist natürlich durch den Abfall ohne Selbstinduktion gegeben.

5) Dadurch, daß in (1) die $\mathfrak{B}_s$-Werte aller gebundenen Leitungselektronen gleich Null gesetzt wurden, ist der von diesen etwa herrührende periodische Beitrag zu $s'(t)$, der unter Umständen auch μ zum Teil periodisch machen könnte, von vornherein ausgeschaltet.

$\mu_0^{(r)}$ $(r = 1, 2, 3 \ldots)$ verschwinden. Die Bedingung hierfür ergibt sich folgendermaßen.

Es sei $w(s')$ die Verteilungsfunktion der Werte von s' bei fehlender E.M.K. somit:

$$\int_{-\infty}^{\infty} w(s')\,ds' = 1 \tag{3}$$

Dann ist der Mittelwert der n-ten Ableitung $s^{(n+1)}$, von s', genommen über alle Zeitabschnitte, während deren $s' > 0$ ist:

$$\overline{s_+^{(n+1)}} = 2 \cdot \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \mu_0^{(n)}$$

denn für die Zeitelemente, während deren $s'(t)$ im Bereiche s' bis $s' + ds'$ liegt, ist $s^{(n+1)}$ im Mittel gleich $s' \cdot \mu_0^{(n)}$, und diese Zeitelemente bilden den Bruchteil $w(s')\,ds'$ und die Zeit, in der $s'(t) > 0$ ist, die Hälfte einer hinreichend großen Gesamtzeit.

Seien andererseits

$$0 < t_1 < t_2 < t_3 \ldots$$

die Nullstellen von $s'(t)$ bei der unregelmäßigen Bewegung des Elektronenvereins, so kann man den obigen Mittelwert auch gewinnen durch Integration von $s^{(n+1)}$ über eine hinreichend große Anzahl, $m \gg 1$, von Zeitabschnitten $t_{2\lambda}$ bis $t_{2\lambda+1}$, während deren $s'(t) > 0$ ist, und Teilung durch die Zeitsumme $m \cdot \tau_0$, wobei τ_0 die mittlere „Schwankungsdauer" von s' ist:

$$\overline{s_+^{(n+1)}} = \frac{1}{m\tau_0} \sum_1^m \int_{t_{2\lambda}}^{t_{2\lambda+1}} dt \cdot s^{(n+1)}$$

oder ausintegriert:

$$\overline{s_+^{(n+1)}} = -\frac{1}{m\tau_0} \sum_2^{2m+1} (-1)^r \cdot s^{(r)}(t_r) \tag{4}$$

Folglich ist:

$$\left\{ \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot s' \cdot \mu_0^{(n)} = -\frac{1}{\tau_0} \cdot \frac{1}{2m} \sum_2^{2m+1} (-1)^\lambda \cdot s^{(n)}(t_r) \right. \tag{5}$$

$$(n = 1, 2, 3 \ldots)$$

und insbesondere für $n = 2$, da s' bei t_r mit geradem r steigt und bei ungeradem r fällt:

$$\text{(5a)} \qquad \overline{\tfrac{1}{2}s_+^{(3)}} = \int_0^\infty ds' \cdot w(s') \cdot s' \cdot \mu_0'' = -\frac{1}{\tau_0} \cdot \overline{|s''|}_0$$

$\overline{|s''|}_0$ ist das arithmetische Mittel von $|s''|$ an den Nullstellen t_r von $s'(t)$.

Das Integral in (5) links verschwindet mit $\tau_0 \to \infty$ für jedes $n \geqq 1$. Da aber der Integrand dasselbe Vorzeichen hat wie $\mu_0^{(n)}$ und wegen des monotonen Abfalls von μ die niedrigste nicht für jedes $s' > 0$ verschwindende Anfangsableitung von $\mu(s', t)$ nach t nur negativ sein kann, so muß diese Ableitung bei $1/\tau_0 = 0$ für alle s' gleich Null sein. Daraus folgt aber der Reihe nach $\mu_0' = 0$, $\mu_0'' = 0$ usw. bei $1/\tau_0 = 0$ oder:

$$\mu_0^{(n)} \to 0 \text{ für alle } n \text{ mit } \tau_0 \to \infty$$

Hiermit tritt also Supraleitfähigkeit ein. Nach (5a) kann diese Bedingung der Supraleitfähigkeit ersetzt werden durch

$$\text{(6)} \qquad s' \cdot \mu_0'' \to 0$$

vorausgesetzt, daß auch beim Eintritt der Supraleitfähigkeit eine ungeordnete Elektronenbewegung bestehen bleibt; denn dann heben sich die Beschleunigungen der Elektronen in der s-Richtung nicht vollständig auf und es bleibt:

$$\text{(7)} \qquad \overline{|s''|}_0 > 0^{1})$$

Die erste Anfangsableitung von μ ist nach (5) unabhängig von τ_0

$$\text{(8)} \qquad \mu_0' = 0,$$

da $s'(t_r) = 0$ ist.

---

1) Dem widerspricht nicht, daß der *zeitliche* Mittelwert $\overline{|s''|}$ von $|s''|$, genommen über die Zeitelemente dt_h, während deren $s'(t)$ im Wertbereiche 0 bis ds' ist, mit $\tau_0 \to \infty$ verschwindet. [G.S. Gleichung (15).] Denn in ihm sind die Einzelwerte von $|s''|$ mit einem zu $|1/s''| = dt_h/ds'$ proportionalen Gewicht in Rechnung gesetzt. Dadurch wird $\overline{|s''|}$ zu Null, sobald nur die relative Häufigkeit des Wertes Null von $|s''|$ nicht gleich Null ist.

II. Die Entstehung des elektrischen Widerstandes

1. Die elektrischen Kräfte und die Bindungen freier Elektronen

§ 3. Nach (1) ist s' jetzt der Mittelwert aller gleichzeitigen Werte von $\mathfrak{B}_s$ bei den Leitungselektronen. Folglich erhält man den entscheidenden Mittelwert (6) der zweiten zeitlichen Ableitung von s', indem man über $d^2\mathfrak{B}_s/dt^2$ bei allen Leitungselektronen und während vieler Zeitabschnitte mittelt, in denen $s'(t)$ zufällig im Wertbereiche s' bis $s'+ds'$ liegt. Durch das im Innern des Leiters auf die Leitungselektronen wirkende Feld $\mathfrak{e}', \mathfrak{b}'$ ausgedrückt, gilt streng (mit Berücksichtigung der Abhängigkeit der trägen Masse von der Geschwindigkeit):

$$\frac{d\mathfrak{B}}{dt} = -\frac{e}{m}\left\{\mathfrak{e}' + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{b}']\right\} \tag{9}$$

und

$$s\cdot\mu_0'' = \overline{\frac{d^2\mathfrak{B}_s}{dt^2}} = -\frac{e}{m}\overline{\frac{d\mathfrak{e}_s'}{dt}} - \frac{e}{mc}\overline{\frac{d}{dt}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{b}']_s} \tag{10}$$

Das erste Glied rechts ist das ausschlaggebende. Sind x und y zwei zueinander und zu s senkrechte Richtungen, so ist:

$$-\frac{e}{m}\overline{\frac{d\mathfrak{e}_s'}{dt}} = -\frac{e}{m}\left(\overline{\frac{\partial\mathfrak{e}_s'}{\partial s}\mathfrak{v}_s} + \overline{\frac{\partial\mathfrak{e}_s'}{\partial x}\cdot\mathfrak{v}_x} + \overline{\frac{\partial\mathfrak{e}_s'}{\partial y}\mathfrak{v}_y} + \overline{\frac{\partial\mathfrak{e}_s'}{\partial t}}\right)$$

$$= -\frac{e}{m}\cdot\overline{\mathfrak{v}_s}\cdot\overline{\frac{\partial\mathfrak{e}_s'}{\partial s}} = -\frac{e}{m}\cdot\overline{\mathfrak{v}_s}\cdot\frac{4\pi}{3}\cdot\overline{\varrho'}$$

wo $\overline{\varrho'}$ die mittlere Dichte der fremden Ladungen an den von den Leitungselektronen eingenommenen Orten ist.[1]) Dies Glied ergibt einen *Leitungswiderstand also nur dann, wenn die Leitungselektronen zeitweise in positive Ladungen eindringen, wo sie naturgemäß festgehalten werden. Quantentheoretisch ist dieser Vorgang ausgeschlossen. An seine Stelle tritt mit gleicher Wirkung zeitweilige quantenmäßige Bindung der Leitungselektronen an Körpermoleküle unter Durchbrechung der klassischen Gleichung (9).*

Bei der obigen Berechnung ist allerdings die Krümmung des Leiters nicht berücksichtigt; doch leuchtet es wohl ein

---

1) Wesentliche Voraussetzung dieses Ergebnisses ist die statistische Unabhängigkeit zwischen Elektronengeschwindigkeit und Feld, die bei Maxwellscher Geschwindigkeits- oder Impulsverteilung besteht. Vgl. G.S. S. 427—432, wo der wesentliche Inhalt dieses Paragraphen ausführlicher dargestellt ist.

und läßt sich auch errechnen[1]), daß diese zum elektrischen Widerstand nichts beiträgt.

2. Die magnetischen Kräfte

§ 4. Demgemäß werde jetzt ebenso auch der magnetische Teil von $s' \cdot \mu_0''$:

$$(10a)\quad \begin{cases} s' \cdot (\mu_0'')_m = -\dfrac{e}{mc}\,\overline{\dfrac{d}{dt}[\mathfrak{v}\,b']}_s \\ \qquad\qquad = -\dfrac{e}{mc}\left\{\overline{\left[\dfrac{d\mathfrak{v}}{dt}, b'\right]}_s + \overline{\left[\mathfrak{v}\,\dfrac{db'}{dt}\right]}_s\right\} \end{cases}$$

etwas näher als in G.S. bestimmt und, so gut es geht, der von ihm herrührende elektrische Widerstand abgeschätzt.

Das zweite Glied der Klammer rechts verschwindet; denn es ist:

$$\overline{\left[\mathfrak{v}\,\frac{db'}{dt}\right]}_s \equiv \mathfrak{v}_x \cdot \overline{\left\{\frac{\partial b_y'}{\partial x}\mathfrak{v}_x + \frac{\partial b_y'}{\partial y}\cdot\mathfrak{v}_y + \frac{\partial b_y'}{\partial s}\mathfrak{v}_s + \frac{\partial b_y'}{\partial t}\right\}} - \mathfrak{v}_y \overline{\left\{\frac{\partial b_x'}{\partial x}\mathfrak{v}_x + \frac{\partial b_x'}{\partial y}\mathfrak{v}_y + \frac{\partial b_x'}{\partial s}\mathfrak{v}_s + \frac{\partial b_x'}{\partial t}\right\}}$$

und wegen der statistischen Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskomponenten vom Feld und voneinander wird mit $\overline{\mathfrak{v}_x} = \overline{\mathfrak{v}_y} = 0$ $\overline{\mathfrak{v}_x^2} = \overline{\mathfrak{v}_y^2}$:

$$(11)\qquad \overline{\left[\mathfrak{v}\,\frac{db'}{dt}\right]}_s = \mathfrak{v}_x^2 \cdot \overline{\mathrm{curl}_s\, b'} = 0$$

da das fremde Feld $\mathfrak{e}', b'$ am Orte eines Elektrons im Mittel weder einen Leitungsstrom noch einen Verschiebungsstrom hat.

Im ersten Glied der Klammer in (10a) rechts darf mit jetzt völlig ausreichender Genauigkeit

$$(9a)\qquad \frac{d\mathfrak{v}}{dt} = -\frac{e}{m}\mathfrak{e}' - \frac{e}{mc}[\mathfrak{v}\,b']$$

eingesetzt werden. So wird nach (11)

$$s' \cdot (\mu_0'')_m = \frac{e^2}{m^2 c}[\mathfrak{e}', b']_s + \frac{e^2}{m^2 c^2}\overline{[[\mathfrak{v}, b'], b']}_s$$

$$\equiv \frac{e^2}{m^2 c}[\mathfrak{e}', b']_s + \frac{e^2}{m^2 c^2}\overline{\{(\mathfrak{v}_y b_z' - \mathfrak{v}_z b_y')b_y - (\mathfrak{v}_z b_x' - \mathfrak{v}_x b_z')b_x\}}$$

1) In der Tat heben sich (unter Vernachlässigung der Windung und des Unterschieds zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{v}$) für eine Strömung $\| s$ mit einer überall zum Krümmungsradius R proportionalen Geschwindigkeit alle infolge der Krümmung in (10) hinzukommenden Glieder gegenseitig auf. Zudem sind sie auch einzeln für $R \gtrsim 1$ cm ohne irgendwie merklichen Einfluß auf den Widerstand.

und gemittelt mit $\overline{v_s} = s'$:

$$(12) \qquad s' \cdot (\mu_0'')_m = \frac{e^3}{m^2 \cdot c} \overline{[e'\, b']_s} - \frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot \overline{s'(b_x'^2 + b_y'^2)}$$

Das zweite Glied rechts ist negativ und liefert nach (10b) einen positiven Beitrag zum elektrischen Widerstande. Es wird aber von dem ersten Gliede, das gleich $4\pi e^3/c^3 m^2$-mal der mittleren s-Komponente des Energiestroms des fremden Feldes an den Elektronenörtern und daher positiv ist, zum Teil ausgeglichen. Dieser Ausgleich muß gemäß der Entstehung der beiden Glieder aus den beiden Teilen der Beschleunigung in (9a) gerade so weit gehen, wie im Mittel der magnetische Teil der Beschleunigung durch den elektrischen aufgehoben wird. Das geschieht vollständig für ein geordnetes Magnetfeld bei seitlich begrenztem Leiter durch den Halleffekt. Aber auch ohne seitliche Begrenzung wird, wie wir sehen werden (§ 8ff.), wenn die Elektronenbindungen hinreichend selten sind, die beschleunigende Wirkung eines geordneten Magnetfeldes auf die Leitungselektronen im Mittel durch die elektrischen Kräfte der Atome so gut wie völlig ausgeglichen.

Ebensowenig wie hiernach von einem geordneten Magnetfelde ist von dem elektrischen und magnetischen Felde der Leitungselektronen selbst ein irgendwie merklicher Widerstand gegen ihre, auch bei hohen Stromdichten noch recht langsame (vgl. § 7), gemeinsame Strömungsbewegung zu erwarten.

So bleibt *unausgeglichen* in (12) nur das *ungeordnete Feld* b'' der Molekularmagnete des Leiters übrig. Und da b''^2 in b'^2 im Mittel einfach als Summand eingeht, und

$$\overline{b_x''^2 + b_y''^2} = \tfrac{2}{3}\overline{b''^2}$$

ist, so wird aus (12)

$$(13) \qquad (\mu_0'')_m = -\frac{2}{3}\frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot \overline{b''^2}$$

§ 5. Um die Größe des von b'' erzeugten Widerstandes[1]) abzuschätzen, benutze ich den früher[2]) entwickelten

1) Es handelt sich hier nur um den unmittelbar durch Beschleunigung der freien Elektronen erzeugten Widerstand, nicht um die Erhöhung des Widerstandes bzw. Erniedrigung der Sprungtemperatur, die jedes magnetische Feld dadurch hervorbringen muß, daß es die Energiestufen der gebundenen Elektronen zum Teil erhöht. Vgl. § 6 u. 7 und G.S. § 19. S. 441.

2) Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 189. 1924.

allgemeinen Ausdruck der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit

$$K = n_f \cdot \frac{e^2}{m} \int_{-\infty}^{\infty} ds' \cdot w(s') \cdot \frac{\partial L}{\partial s'}$$

in dem n_f die Zahl der freien Elektronen der Raumeinheit und L den mit der Anfangsgeschwindigkeit s' beim Fehlen jeder E.M.K. einschließlich der Selbstinduktion von dem ganzen Elektronenverein im Mittel zurückgelegten Weg bezeichnet. Die Größenordnung dieses Weges läßt sich bestimmen mittels der vereinfachenden Annahme, daß die Vereinsgeschwindigkeit von ihrem Anfangswerte gleichförmig zu Null abfällt in der Zeit $\tau_0/2$, d. h. der Hälfte der Zeit, die im Mittel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Nullwerten von $s'(t)$ vergeht. Hiernach ist:

$$L(s') \sim s' \cdot \frac{\tau_0}{4} \quad \text{und} \quad \frac{\partial L}{\partial s'} \sim \frac{\tau_0}{4} \tag{14}$$

Eingesetzt ergibt dies nach (3) den spezifischen Widerstand:

$$\sigma = \frac{1}{\varkappa} \sim \frac{4m}{e^2 \cdot n_f \cdot \tau_0} \tag{15}$$

Die mittlere Schwankungsdauer τ_0 steht zu μ_0'' in Beziehung durch (5 a). Setzt man in diese Gleichung den Ausdruck (13) für μ_0'' ein, d. h. betrachtet man den vom Felde b^u (unmittelbar) verursachten Widerstand als allein vorhanden, so folgt:

$$\frac{2}{3} \frac{e^2}{m^2 c^2} \cdot \overline{b^{u\,2}} \cdot \int_0^{\infty} ds' \cdot w(s' = \frac{1}{\tau_0} \overline{|s''|_0}$$

Es ist a. a. O.[1]) abgeleitet:

$$w(s') = \sqrt{\frac{N^2 \cdot \beta}{\pi \cdot N_f}} \cdot e^{-\frac{N^2}{N_f} \cdot \beta \cdot s'^2} \qquad \left(\beta = \frac{m}{2kT}\right)$$

Wenn aller Widerstand unmittelbar von b^u herrührt, so werden keine Leitungselektronen gebunden und es ist $N_f = N$. Damit ergibt sich aus den letzten beiden Gleichungen:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{e^2}{3m^2 \cdot c^2} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{\pi \cdot m}} \cdot \frac{\overline{b^{u\,2}}}{\sqrt{N}\,\overline{|s''|_0}} \tag{16}$$

---

1) Verf., Ann. d. Phys. 74. S. 205. 1924.

Es war $\overline{|s''|_0}$ der Betrag, den die Vereinsbeschleunigung s'' im Mittel in den Augenblicken $s'(t) = 0$ annimmt [§ 2. Gleich. (5a)]. Nach (1) ist in jedem dieser Zeitpunkte

$$|s''|_0 = \frac{|\Sigma \dot{v}_\nu|_0}{N}$$

Die hier unter dem Summenzeichen vereinigten N gleichzeitigen Beschleunigungskomponenten der Elektronen, mögen, wenigstens soweit sie von Atomkräften erzeugt sind, also zu einem jedenfalls beträchtlichen Teil als ihren Vorzeichen nach statistisch unabhängig voneinander vorausgesetzt werden.[1]) Dann wird das mittlere Quadrat der Summe der Größenordnung nach gleich dem N-fachen mittleren Quadrat des einzelnen Gliedes oder

$$\overline{|s''|_0^2} \sim \frac{N \cdot \overline{\dot{v}_\nu^2}}{N^2} = \frac{\overline{\dot{v}_\nu^2}}{N}$$

und weiter:

$$\sqrt{N} \cdot \overline{|s''|_0} \sim \overline{|\dot{v}_\nu|}$$

Für $\overline{|\dot{v}_\nu|}$ schließlich kann hier

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\overline{v^2}}{r} = \frac{\sqrt{3} \cdot kT}{m \cdot r}$$

eingesetzt werden, wo $1/r$ die mittlere Krümmung der Elektronenbahnen ist. Somit wird:

$$\sqrt{N} \cdot \overline{|s''|_0} \sim \frac{\sqrt{3} \cdot kT}{m \cdot r}$$

und man erhält mittels (15) und (16) den Widerstand:

$$\sigma_m \sim \frac{4r}{3 n_f e^2} \cdot \sqrt{\frac{2}{3\pi m k}} \cdot \frac{\overline{b^{*2}}}{\sqrt{T}} \tag{17}$$

Für Blei unter der im folgenden, § 7, begründeten Annahme berechnet, daß die Zahl der freien Elektronen gleich der Zahl der Atome ist: $n_f = \frac{1}{3} \cdot 10^{23}$ und mit $r = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ — das ist die halbe Kantenlänge des flächenzentrierten kubischen Atomgitters in den Mikrokristallen — wird[2]):

---

1) Regelmäßiger Ausgleich der $\dot{v}_\nu$ zur Summe Null widerspricht der Grundannahme ungeordneter Elektronenbewegung. Vgl. dazu § 2. S. 117. Anm. 1.

2) Alle unbezeichneten Zahlangaben in dieser Arbeit gelten in C.G.S. und für das Gausssche Maßsystem.

$$\sigma_m \sim \frac{1}{\sigma^2} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-9} \frac{\overline{b^{*2}}}{\sqrt{T}} \tag{17a}$$

und verglichen mit dem tatsächlichen spezifischen Widerstande von Blei bei 0° C

$$\sigma_0 = \frac{1}{\sigma^2} \cdot 0{,}2 \cdot 10^6$$

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_0} \sim 0{,}7 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{\overline{b^{*2}}}{\sqrt{T}} \tag{17b}$$

Das bedeutet: *Der unmittelbar vom magnetischen Felde erzeugte Leitungswiderstand bleibt auch bei den tiefsten bisher erreichten Temperaturen (rund 1°) unterhalb der niedrigsten, durch Messungen gesteckten Grenze,* $10^{-12}\,\sigma_0$[1]) für den nicht mehr wahrnehmbaren Restwiderstand bei supraleitendem Blei, *sofern der Betrag des ungeordneten molekularmagnetischen Feldes an den Örtern der Leitungselektronen nicht größer als ein Gauss ist.* Diese Bedingung kann bei den bisher bekannten supraleitfähigen Metallen um so eher erfüllt sein, als sie durchweg diamagnetisch sind.[2])

Bei der folgenden Bestimmung des Leitungswiderstandes werde demgemäß der unmittelbare Beitrag des magnetischen Feldes zu ihm vernachlässigt.

III. Eine einfache Widerstandsformel

§ 6. Der elektrische Widerstand wird nach dem Ausgeführten durch zeitweilige Bindung der Leitungselektronen an Moleküle des Leiters verursacht. Dabei wird den Elektronen, vorausgesetzt, daß sie ohne Bevorzugung der $+s$ vor der s-Richtung wieder freigelassen werden, ihre Strömungsgeschwindigkeit entzogen. Der hieraus folgende Widerstand soll jetzt unter der Annahme bestimmt werden, daß die Bindungswahrscheinlichkeit unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit ist.[3])

---

1) Kamerlingh-Onnes, Supplement 50 zu Comm. Nr. 157—168. Vgl. im folgenden, § 7. Aber auch für die in § 11 des Folgenden Gleichung (37) berechnete Grenze $1{,}3 \cdot 10^{-13}\,\sigma_0$ gilt das oben Gesagte noch.

2) Blei und Zinn bei Heliumtemperaturen nach Comm. 142b. S. 17. Die übrigen Stoffe (Hg, In, Cd und Tl) wenigstens bei Zimmertemperatur nach Landolt-Börnstein.

3) Auf die Weise allein tritt auch keine Störung der Maxwellschen Verteilung der Geschwindigkeiten durch die Bindungen auf, deren

Abgesehen von ihrer Einfachheit wird diese Annahme auch nahegelegt durch folgende Vorstellung, die für die Supraleiter und die einfachsten andern Stoffe als gültig angenommen werde: Die freien Elektronen befinden sich durchweg auf höheren Energiestufen als die gebundenen. Jedes von ihnen hat daher genug Energie, um in jede frei gewordene Stelle eines gebundenen Elektrons einzuspringen. Einzige Bedingung des Einspringens ist die Befreiung eines gebundenen Elektrons. Die hierzu nötige Arbeit wird der Wärmeenergie des Körpers entnommen, deren Höhe somit über das Auftreten (und die Größe) des elektrischen Widerstandes entscheidet.

Sei also γ die für alle N_f-freien Elektronen gleiche Wahrscheinlichkeit, in der Zeiteinheit gebunden zu werden[1]), so werden während eines Zeitelements dt, das immerhin groß gegen die Dauer eines einzelnen Bindungsvorgangs sei, von allen freien Elektronen der Bruchteil

$$\gamma \cdot dt \tag{18}$$

gebunden und bei gleichbleibendem Zustande ebenso viele frei. Dadurch wird die Strömungsgeschwindigkeit[2]) der freien Elektronen, die nach (1) gleich

$$s_f' = \frac{N}{N_f} s' \tag{19}$$

ist, um denselben Bruchteil vermindert:

$$ds_f' = -s_f' \cdot \gamma \cdot dt \tag{20}$$

Ein äußeres elektrisches Feld mit der mittleren s-Komponente E_s vermehrt s_f' während dt um

$$-\frac{e}{m} \cdot E_s \cdot dt$$

Es gleicht den Verlust durch Bindungen gerade aus, wenn

$$E_s = \frac{m}{e} s_f' \cdot \gamma$$

Ausgleich möglicherweise auch einen Beitrag zum Widerstande liefert. Die allgemeinere Widerstandsbestimmung in G. S. S. 435ff. ist unter der Annahme durchgeführt, daß dies nicht der Fall ist.

1) In G. S., S. 436ff. steht $\nu \cdot g(v)$ statt γ.

2) Genau ist s_f', der mittlere s-Impuls der Ruhmasseneinheit der freien Elektronen. Dadurch ist auch $s_f' \cdot n_f \cdot e$ von der gewöhnlichen Stromdichte unterschieden, allerdings praktisch unmerklich.

ist. Geteilt durch die Stromdichte $s_f' \cdot n_f \cdot e$ [1]) ergibt dies den spezifischen Widerstand:

$$\sigma = \frac{1}{\varkappa} = \frac{m}{e^2} \cdot \frac{\gamma}{n_f} \tag{21}$$

IV. Die Elektrizitätsleitung in supraleitendem Blei, zahlenmäßig dargestellt

§ 7. Auf Grund dieser einfachen Formel läßt sich jetzt leicht eine zahlenmäßig bestimmte Vorstellung von der Elektrizitätsleitung in Supraleitern gewinnen. Als Beispiel diene einer der supraleitenden Bleiringe, an denen Kamerlingh Onnes den höchsten bisher aus Messungen erschlossenen Grad von Supraleitfähigkeit feststellte.[2]) Das Verhältnis des bei $T = 4{,}2^0$ noch vorhandenen Widerstands zu dem Widerstande von Blei bei 0^0 konnte begrenzt werden durch:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \leqq 10^{-12} \quad \left(\sigma_0 = \frac{0{,}2}{c^2} \cdot 10^5\right) \tag{22}$$

Das ergibt nach (21) zugleich eine obere Grenze für γ, sobald nur n_f bestimmt ist.

Nach der in § 6 dargelegten Anschauung über das Zustandekommen des elektrischen Widerstandes muß angenommen werden, daß unterhalb der „Sprungtemperatur“ T_s, bei deren Überschreitung die Supraleitfähigkeit plötzlich aufhört, die mittlere Wärmeenergie der Atome noch nicht genügt, um gebundene Elektronen zu befreien und erst bei $T = T_s$ die hierzu nötige Höhe erreicht. Es liegt hiernach bei Supraleitern zwischen den Energiestufen der freien und denen der gebundenen Elektronen ein von Null verschiedener kleinster Höhenunterschied, der T_s bestimmt. Ein solcher erklärt sich aus dem Rutherford-Bohrschen Atommodell ganz natürlich, wenn man annimmt, daß von jedem Metallatome gerade das eine auf der höchsten Energiestufe gebundene Elektron im supraleitenden festen Zustande des Stoffs frei geworden ist,

1) Vgl. Fußnote 2, S. 124.

2) Es wurde beobachtet, daß das Drehmoment, das die konzentrisch aber mit verschieden gerichteten Achsen aufgehängten Bleiringe aufeinander ausübten, nachdem in ihnen Ströme induziert waren, 6 Stdn. lang innerhalb der Beobachtungsgrenze das gleiche blieb, s. Kamerlingh Onnes. Supplement 50 zu Comm. Nr. 157—168 u. W. Tuyn, Diss. Leiden 1924, S. 112ff.

etwa weil für seine Bahn kein Platz ist.[1]) Aus dieser Annahme, die hier nicht weiter entwickelt werde, ergibt sich die Zahl der Elektronen in Supraleitern gleich der Zahl der Atome, also für Blei (spez. Gew.: 11,3, Atomgew. 207)

$$n_f = \frac{1}{3} \cdot 10^{23} \tag{23}$$

Hiermit wird nach (21) und (22)

$$\gamma \leqq \frac{e^2}{m} \cdot n_f \cdot \sigma_0 \cdot 10^{-12} = 187$$

Nach bekannten Überlegungen ist $1/\gamma$ die Zeit, die im Mittel bei einem freien Elektron bis zur nächsten Bindung vergeht. Die höchste Supraleitfähigkeit besteht also noch, wenn die freien Elektronen durchschnittlich bereits nach $^1/_{187}$ sec gebunden werden. Bei 0^0 wird die entsprechende Zeit nach (21) und (23)

$$\frac{1}{\gamma_0} = \frac{10^{-14}}{1{,}87}$$

Das ist nicht unerwartet wenig; denn mit der mittleren Geschwindigkeit[2])

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = 1{,}1 \cdot 10^7$$

bei 0^0 legt das Elektron während dieser Zeit den Weg

$$6 \cdot 10^{-8}$$

zurück.

Im supraleitenden Zustande bei $T = 4{,}2^0$ wird der mittlere Weg bis zur nächsten Bindung:

$$\lambda = \frac{1}{\gamma} \cdot \sqrt{\frac{3kT}{m}} \geqq 74\ m$$

---

1) Es könnten natürlich auch von jedem Atom 2 oder 3 Elektronen befreit sein. Nur muß noch mindestens eins in der äußersten Schale bleiben, da der Energieunterschied zwischen zwei verschiedenen Schalen in thermischem Maße viel zu groß ist. Die Elemente der ersten Kolonne des periodischen Systems wie Au, Ag, Cu, können erst bei $T = 0^0$ supraleitend werden, weil freie und gebundene Leitungselektronen bei ihnen derselben (obersten) Energiestufe entstammen und daher keinen *durchgehenden* Energieunterschied > 0 haben.

2) Genau ist diese gleich: $\frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Doch kommt es hier nicht darauf an.

Ein „freier Weg" von solcher Länge in einem viel kleineren Leiter (Dicke der Bleiringe: $\sim {}^1/_2$ cm, Durchmesser: $\sim 3{}^1/_2$ cm) ist natürlich nur möglich bei vielfach gekrümmter Bahn.

Es ist lehrreich, die Luftlinie abzuschätzen, die die Endpunkte dieser 74 m verbindet, wenn auch nur im gröbsten. Hierzu setze ich, wie schon in § 5 als ungefähren mitteren Krümmungsradius der Bahn $r = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ an und nehme an, daß jeweils nach Durchlaufen der Strecke $\pi \cdot r$ für die zur Strömungsrichtung s senkrechten Geschwindigkeitskomponenten jede Wahrscheinlichkeitsnachwirkung ihres anfänglichen Vorzeichens verschwunden ist. Haben also die aufeinanderfolgenden Wegstücke $\pi \cdot r$ in der x-Richtung $\perp s$ die Luftlinienkomponenten $\Delta_1 x$, $\Delta_2 x$ usw., so sind in der Summe

$$\Delta x = \sum_1^{\nu} \Delta_h x$$

über alle $\Delta_h x$ die Vorzeichen aller Glieder statistisch unabhängig voneinander. Folglich ist im Mittel

$$\overline{(\Delta x)^2} = \nu \cdot \overline{(\Delta_h x)^2}$$

Die Anzahl der Glieder ist:

$$\nu = \frac{\lambda}{\pi \cdot r} \geqq \frac{7400}{\pi \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}94 \cdot 10^{11}$$

und da nach dem Angenommenen

$$\overline{(\Delta_h x)^2} \sim \frac{1}{3}(2r)^2 = \frac{25}{3} \cdot 10^{-16}$$

so wird

$$\overline{(\Delta x)^2} \gtrsim \frac{0{,}94 \cdot 25}{3} \cdot 10^{-5} = 79 \cdot 10^{-6}$$

und

$$\overline{(\Delta x)} \gtrsim 0{,}1 \text{ mm}$$

Die Kleinheit dieser Strecke macht es, auch abgesehen von der Austrittsarbeit, deutlich, daß aus der Diffusion der Elektronen aus dem Leiter heraus selbst bei den dünnsten der von Kamerlingh Onnes benutzten Drähte (Durchmesser $\sim 0{,}1$ mm) kein meßbarer Widerstand abzuleiten ist.

Der in der Strömungsrichtung s bis zur nächsten Bindung im Mittel zurückgelegte Weg Δs ist natürlich, da hier dauernd ein Vorzeichen der Geschwindigkeit überwiegt, anders zu be-

rechnen, nämlich einfach als Produkt von $1/\gamma$ und Strömungsgeschwindigkeit der freien Elektronen. Bei der Stromdichte i wird so

$$\overline{\Delta s} = \frac{c}{\gamma \cdot n_f \cdot e} \cdot \frac{i}{c} \geqq 10^{-5} \cdot \frac{i}{e}$$

Die Relaxationszeit des sich selbst überlassenen Stromes folgt unmittelbar durch Integration von (20) zu nur

$$\frac{1}{\gamma} \geqq \frac{1}{187} \text{ sec}$$

wobei aber die Selbstinduktion außer acht gelassen ist. Berücksichtigt man diese, die gleich S sei, so tritt bei dem Widerstande W des Ringes

$$\frac{S}{W} \text{ an die Stelle von } \frac{1}{\gamma}$$

Bei dem größeren der erwähnten Bleiringe mit dem (rechteckigen) Querschnitte $q = 0{,}52 \times 0{,}39$ cm² und dem mittleren Halbmesser $a = 1{,}85$ cm ist annähernd $S = 53{,}5/c^2$ und nach (22)

$$\frac{S}{W} = \frac{S \cdot q}{2\pi a \cdot \sigma \cdot c^2} \geqq 4{,}5 \cdot 10^7 \text{ sec}$$

Das ist ungefähr anderthalb Jahre oder mehr. Hiernach hält allein die Selbstinduktion — die bei dem oben (S. 125, Anm. 2) erwähnten Versuche mit zwei magnetisch aufeinander wirkenden Ringen noch durch die gegenseitige Induktion unterstützt wurde — den Strom während der Beobachtungszeiten (~ 6 Stdn.) auf fast gleichbleibender Höhe.

V. Theorie einer supraleitenden Hohlkugel in einem magnetischen Felde

§ 8. Ein weiterer bereits in der Einleitung erwähnter Versuch von Kamerlingh Onnes scheint aber beim ersten Anblick die hier vertretene Theorie der Supraleitfähigkeit von Grund aus zu widerlegen.

Eine Hohlkugel aus Blei, mit dem (äußeren) Durchmesser 2,9 cm und der Dicke 0,04 cm, wird konzentrisch in dem oben betrachteten Bleiringe (der an zwei entgegengesetzten Stellen durchbohrt ist) aufgehängt, und durch Entfernung eines zur Ringebene senkrechten Magnetfeldes von 659 Gauss (Schwellwert: 600 Gauss) werden bei 4,2° in Ring und Kugel parallele

kreisförmige Dauerströme induziert. Dann wird die Kugel unter Torsion einer Bronzefeder, an der sie aufgehängt ist, um die (in die Stromebene fallende) Aufhängerichtung um 30° gedreht. Das vom Ringe auf sie ausgeübte rücktreibende Drehmoment stellt sich dabei innerhalb einiger Minuten auf einen festen Wert ein, auf dem es mittels eines an der Aufhängung der Kugel angebrachten Spiegels beobachtet, mit einer Genauigkeit von $^1/_{50000}$ die Stunde während mindestens 6 Stdn. verharrt.

Die magnetischen Momente der beiden Ströme ändern sich hiernach höchstens um $^1/_{100000}$ in der Stunde. Es kann somit keine merkliche Verschiebung der Stromringe auf der Kugel stattfinden, obwohl doch das von dem Ringe hervorgerufene Magnetfeld die Leitungselektronen seitlich aus den Strombahnen zu drängen sucht. Mit allseitig freier Beweglichkeit der Elektronen scheint das unverträglich zu sein und ist auch von Kamerlingh Onnes a. a. O. im Sinne der „Ordnungstheorien" der Supraleitfähigkeit dahin gedeutet werden, daß die Elektronen von den Atomen in festen Strombahnen geführt werden. Auch H. A. Lorentz kommt, wie gesagt (vgl. Einleitung), in einer theoretischen Untersuchung des Falls zu einem für die Annahme freier Leitungselektronen vernichtenden Endurteil.

Um dazu Stellung zu nehmen, leite ich zunächst die Hauptgleichung der schwer zugänglichen Lorentzschen Arbeit noch einmal, aber auf einem Wege ab, der die zugrunde liegenden physikalischen Vorgänge mehr im einzelnen erkennen läßt.[1])

Mit H. A. Lorentz setze ich das äußere magnetische Feld, $\mathfrak{H}$, der Einfachheit halber als konstant voraus. Dann ist auch das von $\mathfrak{H}$ induzierte mittlere Feld $\mathfrak{H}^*$, das im Innern des Bleis tatsächlich auf die freien Elektronen wirkt[2]) in jedem

---

1) H. A. Lorentz zieht von vornherein nur eine *gemeinsame* Drehung oder Schwächung aller Teile des Stromsystems der Kugel in Betracht.

2) Über die Deutung des Feldes $\mathfrak{H}^*$, das nach der positiven Hallkonstanten von — nicht supraleitendem — Blei zu schließen, $\mathfrak{H}$ entgegen gerichtet ist, vgl. J. Königsberger u. G. Gottstein, Phys. Ztschr. 14. S. 282. 1913.

makroskopischen Bereiche das gleiche. Ferner vernachlässige auch ich die Dicke der Hohlkugel gegen ihren Halbmesser.

Der auf ihr durch das Verschwinden eines gleichförmigen Magnetfeldes induzierte Strom verteilt sich so, daß seine Dichte proportional dem Abstande von der Stromachse zunimmt. Dabei bewegen sich die freien Elektronen wie die Atome eines um eine feste Achse wie ein starrer Körper sich drehenden Gases ohne einander durch Diffusion zu hemmen.[1]) Die Stromachse sei die z-Achse eines rechtshändigen kartesischen Koordinatensystems, dessen Ursprung im Mittelpunkte der Kugel

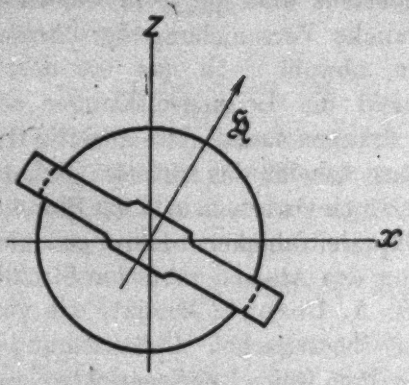


Fig. 1

liege. Der Strom umkreise die $+z$-Richtung im positiven Sinne. $\mathfrak{H}$ falle in den ersten Quadranten der xz-Ebene, die $+y$-Richtung weise senkrecht nach unten (vgl. Fig. 1). Außerdem seien die Polarkoordinaten r, ϑ und φ durch

$$(24) \qquad \begin{cases} x = r \sin\vartheta \cos\varphi \\ y = r \sin\vartheta \sin\varphi \\ z = r \cos\vartheta \end{cases}$$

eingeführt. Dann fließt der induzierte Strom in der φ-Richtung und hat die Dichte

$$(25) \qquad i_0 \cdot \sin\vartheta \text{ mit dem Höchstwert } i_0 \text{ auf } \vartheta = \pi/2$$

§ 9. Die von $\mathfrak{H}^*$ auf die strömenden Elektronen im Mittel ausgeübte Kraft ist an einem Orte mit der Stromdichte i zu $[i\mathfrak{H}^*]$ proportional und erzeugt einen Querstrom. Das elek-

1) Vgl. L. Boltzmann, Kinet. Gastheor. I. § 19. S. 139. 1896.

trische Feld, das einen Strom von gleicher Richtung und Stärke erregen würde, sei

$$\mathfrak{E}' = P \cdot [\mathfrak{i}, \mathfrak{H}^*] = R[\mathfrak{i}\mathfrak{H}] \tag{26}$$

R ist die „Hallkonstante".[1]) Die nach ϑ und φ genommenen Komponenten von $\mathfrak{E}'$ sind nach (25) und (26)

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_\vartheta' &= R \cdot \mathfrak{H}_r \cdot i_0 \sin\vartheta \\ &= R \cdot \mathfrak{H}_z \cdot i_0 \sin^2\vartheta\cos\vartheta + R\mathfrak{H}_z i_0 \sin\vartheta\cos\vartheta \\ \mathfrak{E}_\varphi' &= 0\end{aligned}$$

Ein diesem Felde proportionaler Strom ist aber auf der Kugel, wie die Bildung der Divergenz von $\mathfrak{E}'$ (ohne $\partial\mathfrak{E}_r'/\partial r$) lehrt:

$$\frac{1}{r\sin\vartheta}\left(\frac{\partial\mathfrak{E}_\varphi'}{\partial\varphi} + \sin\vartheta\frac{\partial\mathfrak{E}_\vartheta'}{\partial\vartheta} + \mathfrak{E}_\vartheta'\cos\vartheta\right)$$

$$= \frac{R\cdot i_0}{r}\{3\mathfrak{H}_z\sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi + \mathfrak{H}_z(2\cos^2\vartheta + \sin^2\vartheta)\}$$

nicht quellenfrei. Er führt daher zu Aufladungen, die ihn vermöge des von ihnen ausgehenden elektrostatischen Feldes $\mathfrak{E}^*$, noch bevor sie einen irgendwie merklichen Betrag erreicht haben, zu einem quellenfreien, dem Felde

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}' + \mathfrak{E}^*$$

proportionalen Strom ergänzen, wobei gleichzeitig

$$\mathfrak{E}_r = \mathfrak{E}_r' + \mathfrak{E}_r^* = 0$$

wird. Demnach verschwindet erstens die Quellstärke von $\mathfrak{E}$:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\left(\mathfrak{E}_\vartheta\cos\vartheta + \frac{\partial\mathfrak{E}_\varphi}{\partial\varphi}\right) + \frac{\partial\mathfrak{E}_\vartheta}{\partial\vartheta} = 0 \tag{27}$$

Und zweitens ist die Wirbelstärke von $\mathfrak{E}$ auf der Kugel gleich der Wirbelstärke von $\mathfrak{E}'$:

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\left(\frac{\partial\mathfrak{E}_\vartheta}{\partial\varphi} - \mathfrak{E}_\varphi\cos\vartheta\right) - \frac{\partial\mathfrak{E}_\varphi}{\partial\vartheta} = -Ri_0\mathfrak{H}_z\sin\vartheta\sin\varphi \tag{28}$$

Die Gleichungen (27) und (28) werden erfüllt durch:

$$\begin{cases}\mathfrak{E}_\vartheta = \frac{i_0}{2}R\cdot\mathfrak{H}_z\cos\varphi \\ \mathfrak{E}_\varphi = -\frac{i_0}{2}R\cdot\mathfrak{H}_z\sin\varphi\cos\vartheta\end{cases} \tag{29}$$

Diese Lösung ist die einzige, da es ein auf der Kugel zugleich quellen- und wirbelfreies Vektorfeld nicht gibt.

1) Vgl. S. 129. Anm. 2.

Das durch (29) dargestellte Feld umkreist auf der Kugel, wie man leicht sieht, die y-Achse und zwar bei positivem R in positivem Sinne, und sein Betrag

$$|\mathfrak{E}| = \frac{i_0}{2} \cdot R \cdot \mathfrak{H}_z \sin(r\,y) \tag{30}$$

ist dem Abstand von dieser Achse überall proportional, d. h. es hat die gleiche Verteilung wie die induzierten Stromdichten und eine um $\pi/2$ im Sinne $z \to y$ gegen diese gedrehte Lage. Dadurch stellt sich auch die Entstehung des Querstroms, den $\mathfrak{E}$ hervorruft als bloße Drehung der Achse des vorhandenen Stromes in der Richtung $z \to y$ dar. Diese anfängliche Bewegung stimmt überein mit einer Präzession der Stromachse um die Richtung von $\mathfrak{H}$ in negativem Umlaufssinne, und da der Vorgang in jedem Augenblicke nur durch $\mathfrak{H}$ und den gerade vorhandenen Strom bestimmt ist[1]), so bleibt diese Übereinstimmung dauernd bestehen. Die Stromstärke nimmt dabei natürlich infolge des Widerstandes allmählich ab.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Querstrom entsteht, und zugleich die Winkelgeschwindigkeit der Präzession werden begrenzt durch die Gegenwirkung der Selbstinduktion, die sich sehr leicht berechnen läßt.

Denn bei der angegebenen Verteilung von $\mathfrak{E}$ ist das mit dem Querstrom entstehende magnetische Feld im Innern der Kugel gleichförmig und hat die Stärke

$$\frac{8\pi}{3c} b \cdot j_0 \tag{31}$$

wenn b die Dicke der Kugelschale und j_0 die größte Dichte des Querstroms ist. Für das Gegenfeld der Selbstinduktion ergibt sich hieraus der Betrag

$$\frac{4\pi}{3c^2} \cdot a \cdot b \sin(r, y) \frac{dj_0}{dt} \tag{31a}$$

Es hält dem erregenden Felde $\mathfrak{E}$ nach (30) das Gleichgewicht, wenn

---

1) Vorausgesetzt, daß die Wirkung von $\mathfrak{H}$ nicht durch fortschreitende Abweichung der Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen von der ursprünglichen Form mit der Zeit verändert wird. Doch ist das bei der Langsamkeit der Präzession, vgl. das Folgende, nicht zu erwarten.

$$(32) \qquad \frac{1}{i_0} \cdot \frac{dj_0}{dt} = \frac{8c^2}{8\pi} \cdot \frac{R \cdot \mathfrak{H}_z}{a \cdot b}$$

ist. Dies ist der Betrag der Winkelgeschwindigkeit der Präzession um $\mathfrak{H}$.

§ 10. Soweit stimmt das Ergebnis mit dem von H. A. Lorentz angegebenen[1]) überein. Aber *nach der hier vorgetragenen Theorie darf die Größe der Hallkonstanten R*, die nach (32) die Winkelgeschwindigkeit der Präzession bestimmt, *bei Supraleitern keineswegs so berechnet werden*, wie es H. A. Lorentz tut, nämlich so, *als ob der von $\mathfrak{H}^*$ erzeugte Hallstrom im supraleitenden Stoffe nur denselben geringen Widerstand fände wie ein von einem elektrischen Felde getriebener Strom.*

Während nämlich ein elektrisches Feld allen Elektronen dieselbe Zusatzgeschwindigkeit erteilt und so eine Strömung erzeugt, deren Geschwindigkeitsverteilung dieselbe ist wie bei einer zufällig ohne E.M.K. entstandenen Strömung, vgl. § 1, so beschleunigt ein magnetisches Feld die Elektronen jedes Geschwindigkeitsbereichs in besonderer Richtung und Stärke und trennt, sofern $i \neq 0$ ist, schnellere Elektronen räumlich von langsameren (v. Ettingshausen-Effekt). Daraus folgt, daß die in § 2 aufgestellte Bedingung für das dauernde Beharren eines zufällig entstandenen Elektronenstroms zwar ohne weiteres auch für einen elektrisch erzeugten Strom gilt, dagegen durchaus nicht anwendbar ist auf den magnetisch erregten Querstrom. Vielmehr ist anzunehmen, daß dieser Strom sich selbst überlassen, ebenso schnell gebremst wird wie im Mittel die einzelnen den verschiedenen Geschwindigkeitsbereichen zugehörenden Elektronenscharen. Die mittlere Weglänge einer solchen Schar (bis zum Stillstande ihres Schwerpunktes) kann aber augenscheinlich nicht von höherer Größenordnung sein als der Abstand benachbarter Atome, selbst wenn, wie z. B. bei Supraleitfähigkeit neben der Hemmung durch die Kraftfelder der Atome und andern Elektronen, die schon durch Ablenkung zustande kommt, die Bremswirkung der Elektronenbindungen nicht ins Gewicht fällt.

---

1) H. A. Lorentz, a. a. O. (vgl. Einleitung) Gleichung (3). Lorentz schreibt μ für $\frac{R}{2\pi b}$ und λ für $\frac{b}{\sigma}$.

Es wird daher der Quotient

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{R}{\sigma} \cdot \frac{\mathfrak{H}}{\mathfrak{H}^*}, \tag{33}$$

der nach (26) die Stärke des Hallstroms bei gegebenem innern Felde, $\mathfrak{H}^*$, (und gegebenem i) bestimmt, bei Eintritt der Supraleitfähigkeit nicht etwa ebenso ansteigen wie $1/\sigma$, sondern im supraleitenden Zustande des Metalls nahezu den gleichen Wert behalten wie in den nächstbenachbarten Zuständen meßbaren Widerstandes, wo der mittlere Weg der freien Elektronen zwischen zwei Bindungen schon lang, verglichen mit dem Atomabstande, ist.

§ 11. Hiernach läßt sich auch zahlenmäßig R bei Supraleitern und damit die Präzessionsgeschwindigkeit (32) begrenzen mittels Messungen, die K. Onnes und K. Hof an Blei bei 4,25° in Magnetfeldern ausgeführt haben, die stark genug (> 600 Gauss) waren, um gewöhnlichen Widerstand hervorzurufen. Es wurde gefunden:

$$\text{Hallkonstante}^{1}) \quad < 2 \cdot 10^{-5}/c^2$$

$$\text{und spezifischer Widerstand}^{2}) \quad > 2 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_0$$

beide bei 1000 Gauss, d. h.

$$\frac{R}{\sigma} < \frac{10^{-1}}{c^2 \cdot \sigma_0}$$

Geht man durch Erniedrigung von $\mathfrak{H}$ zur Supraleitfähigkeit über, so könnte sich R/σ nach (33) und dem Gesagten in starkem Maße nur zusammen mit $\mathfrak{H}^*/\mathfrak{H}$ ändern. Eine starke Zunahme des Betrags von $\mathfrak{H}^*/\mathfrak{H}$ bei kleiner werdendem $\mathfrak{H}$ ist aber nicht anzunehmen. So kann für die betrachtete supraleitende Hohlkugel ($T = 4{,}2°$)

$$R \lesssim \frac{10^{-1} \cdot \sigma}{c^2 \cdot \sigma_0} \tag{34}$$

---

1) Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm 142b. S. 18. Es ist dort noch angegeben (in el.-mag. Maß und daher ohne den oben zugefügten Nenner c^2): $R < 6 \cdot 10^{-5}$ bei 300 Gauss, $R = 0{,}8 \cdot 10^{-5}$ bei 5000 Gauss und $R = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ bei 11300 Gauss. Bei Supraleitfähigkeit, unter 600 Gauss, konnte, wie ebendort S. 17 angegen ist, überhaupt kein Halleffekt beobachtet werden.

2) Kamerlingh Onnes, Comm. 139f. § 3. Fig. 3 u. § 2 Fig. 1. Das Blei ist anderer Herkunft als das, an dem R gemessen ist.

gesetzt werden. Hiermit ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit (32) der Präzession:

$$\frac{1}{i_0}\frac{dj_0}{dt} \lesssim \frac{3}{8\pi}\cdot\frac{10^{-1}\cdot\sigma}{ab\sigma_0}\cdot\mathfrak{H}_x \tag{35}$$

Setzt man die angegebenen Werte von σ/σ_0, a, b [Gleich. (22) und § 8] und für $\mathfrak{H}_x$ den höchsten Wert, 600 Gauss, den H bei Supraleitfähigkeit überhaupt haben kann, hier ein, so findet man als Winkel der in den ersten 10 Stunden[1]) eingetretenen Drehung:

$$\alpha = 7{,}2\cdot 10^{4}\cdot\frac{1}{i_0}\frac{dj_0}{dt} \lesssim 4{,}5\cdot 10^{-7} \tag{36}$$

Das Drehmoment um die Aufhängerichtung y, das $\mathfrak{H}$ auf die Kugel ausübt, ändert sich dabei sogar nur um den Bruchteil

$$\tfrac{1}{2}\alpha^2 \lesssim 10^{-13}, \tag{36a}$$

während $2\cdot 10^{-4}$ nach den Beobachtungen noch zulässig wäre (vgl. § 8).

Soweit das Drehmoment in den ersten Stunden (oder auch Tagen) nach Einstellung der Kugel tatsächlich abnimmt, ist das nur auf das Schwächerwerden des Hauptstromes zurückzuführen. Die Geschwindigkeit seiner Abnahme berechnet man leicht aus (31) und (31a), mit i_0 statt j_0, zu:

$$-\frac{1}{i_0}\frac{di_0}{dt} = \frac{3\sigma c^2}{8\pi ab} \leqq 4{,}17\cdot 10^{-8} \tag{37}$$

Bei dem Ring allein würde nach § 7 (letzte Gleichung) der Strom nur um $2{,}2\cdot 10^{-8}$ in der Sekunde abnehmen. Im beobachteten Systeme Kugel-Ring wird die Abnahme beider Ströme durch gegenseitige Induktion verlangsamt.

So mag das dem Produkt der Ströme proportionale Drehmoment kaum schneller abnehmen als i_0 nach (37). Immerhin ergibt (37) für eine Stunde als äußersten Wert $15\cdot 10^{-5}$ mit $\sigma = \sigma_0\cdot 10^{-13}$. Damit ist die nach Tuyn, a. a. O. (vgl. Einleitung) durch die Messungen gesetzte Schranke $2\cdot 10^{-5}$ schon erheblich überschritten. Man hätte hiernach den spezifischen Widerstand von Blei bei 4,2° durch:

$$\sigma \leqq \tfrac{3}{15}\cdot 10^{-13}\sigma_0 = 1{,}3\cdot 10^{-13}\sigma_0 \tag{38}$$

zu begrenzen.

1) Nachher begann ein starker Abfall des Drehmoments. Vgl. Tuyn, a. a. O., S. 123.

Je kleiner übrigens σ wird, um so weiter tritt die Änderung des Drehmoments durch Drehung der Stromachse, die nach (35), (36) und (36a) zu σ^2 proportional ist, in den Hintergrund.

Durch das in diesem Abschnitte Ausgeführte ist offensichtlich zugleich das an supraleitendem Blei und Zinn beobachtete Verschwinden[1]) des gewöhnlichen Halleffekts erklärt.

1) Kamerlingh Onnes u. K. Hof, Comm. 142b, S. 17.

Königsberg i. Pr., den 1. April 1926.

(Eingegangen 5. April 1925)

2. *Über die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche von Quecksilber*[1]; *von Alfons Bühl*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Das Bestehen elektrischer Doppelschichten an freien Körperoberflächen, ohne Berührung mit einem anderen Körper, wurde zum erstenmal bei dem Wasserfalleffekt[2]) erkannt. Im Jahre 1910 hat dann Hr. Lenard darauf hingewiesen[3]) und 1914 ausführlich begründet[4]), daß die wirksame elektrische Doppelschicht dabei ganz in der Flüssigkeit liegt, wobei die äußerste Flüssigkeitsoberfläche stets negativ geladen ist. Hr. Lenard nimmt an, daß die Moleküle der Oberschicht unter der Wirkung der einseitigen Molekularkräfte verzerrt sind, so daß ihre mit großer Masse begabten, positiven Teile mehr als die negativen ins Innere der Flüssigkeit gezogen werden. In dem so entstandenen Feld wird ein Übergang freier Elektronen angenommen, wodurch überschüssige negative Ladungen an der Oberfläche entstehen, die durch geeignete, tangentiale Kräfte, z. B. beim Auftreffen eines Wasserstrahles auf ein Hindernis, beim Zerstäuben oder beim Sprudeln als negativ geladene Wasserteilchen mechanisch abgetrennt werden können. Letztere werden als Elektrizitätsträger in Luft oder Gas beobachtbar und meßbar. Werden aus der zerstäubten Doppelschicht schnell genug tiefer liegende Schichten herausgerissen, so können dieselben auch positive Ladungen tragen.[5]) Auch Influenzwirkung kann solche erzeugen.[6]) Jedoch überwiegen bei reinem Wasser stets die negativen Träger.

1) Auszug aus der Heidelberger Dissertation vom 31. Juli 1925.
2) P. Lenard, Wied. Ann. 46. S. 584. 1892.
3) P. Lenard, Sitzungsber. Heidelberger Akad. 1910. A. 18.
4) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1914. A. 27—29; auch Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.
5) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.
6) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II. S. 35. 1914 u. W. Busse, a. a. O.

Salzlösungen sind ebenfalls bereits eingehend untersucht und deren Oberflächenbeschaffenheit dadurch erschlossen.[1])

Über das Quecksilber liegt in dieser Hinsicht eine erste ausführliche Arbeit von Hrn. A. Becker vor.[2]) Es wurde das Auffallen von Quecksilber sowohl auf Eisen und einige andere feste Metalle als auch auf Quecksilber in den drei Gasen Luft, H_2 und CO_2 untersucht und die Beobachtung schließlich auf die Amalgame von Zn, Sn und Ag ausgedehnt. Hr. Becker fand bei den entstehenden Trägern an reinem Quecksilber stets beide Vorzeichen, wobei der Fall auf Eisen mehr das positive, der Fall auf Quecksilber mehr das negative Vorzeichen begünstigte. Die Natur des Gases ergab gewisse Unterschiede, indem der Wasserstoff in allen Fällen das Auftreten des positiven Zeichens begünstigte, während die Kohlensäure beim Quecksilberfall auf Quecksilber überwiegend negative Träger lieferte. Die Reinheit des Quecksilbers hatte großen Einfluß auf die Ergebnisse, was aus besonderen Destillationsversuchen und den Beobachtungen an Amalgamen in H_2 und CO_2 erkannt wurde. Die Amalgamversuche waren durch die Stellung der Metalle in der Spannungsreihe zu deuten.

Während diese Arbeit noch von Annahme einer Doppelschicht Metall–Gas ausging, stand Hrn. E. Duhme[3]) bereits die neue Deutung Hrn. Lenards zur Verfügung. Hr. Duhme untersucht die Aufladungen bei Sprudeleffekt, allerdings nur als Gesamtladung ohne Rücksicht auf vielleicht gleichzeitig vorhandene positive und negative Träger. Er findet dabei, daß sich alle benutzten Gase (H_2, N_2, CO_2, O_2, NH_4) qualitativ gleich verhalten: Die Gasladung ist bei reinem Hg positiv, bei Zusatz von nur 10^{-9} Teilen eines unedlen Metalles negativ. Die Stellung des Metalles in der Spannungsreihe bestimmt seine Wirkung. Versuche beim Zerstäuben von Quecksilber stehen im Einklang mit den Ergebnissen bei der Sprudelwirkung.

1) W. Busse, a. a. O.

2) A. Becker, Ann. d. Phys. 29. S. 909. 1909 u. 31. S. 98 1910. Vgl. auch dessen Bericht über das Gesamtgebiet, Jahrb. d. Radioakt. 9. S. 52. 1912.

3) E. Duhme, Diss. Göttingen 1922 u. A. Coehn u. E. Duhme, Ztschr. f. Physik 27. S. 358. 1924. (Die Dissertation erschien, als die vorliegende Untersuchung bereits begonnen war.)

Die unmittelbarste und wichtigste Folgerung aus der Lenardschen Vorstellung über Flüssigkeitsoberflächen ist die, daß die durch mechanische Trennung der Doppelschicht entstehenden Elektrizitätsträger keine Gasmoleküle, sondern kleinste Flüssigkeitsteilchen sind. Den experimentellen Beleg dafür brachten, abgesehen von der Größe der Träger, die Gasmolekülkomplexe unwahrscheinlich machte, vor allem Versuche bei dem Wasserfalleffekt an Kochsalzlösung, wo sich die Träger als flammenfärbend, also Natrium-haltig, erwiesen.[1]) Hr. Aselmann nimmt allerdings an, daß diese Na-haltigen Träger nur eine untergeordnete Rolle spielen, hält also noch an der alten Vorstellung fest, daß in der Hauptsache Gasmolekülkomplexe als Träger auftreten. Nach Hrn. Busses[2]) Untersuchung ist jedoch als gesichert anzunehmen, daß gar keine Gasträger gebildet werden.

Die Träger der Quecksilberfallelektrizität sind bisher auf ihre Natur nur sehr wenig untersucht. Hr. Becker nimmt noch Gasträger an, stellt allerdings durch Schwärzung von Blattgold fest, daß geladener Quecksilberstaub mitgeführt wird, was nach damaliger Auffassung wie bei Hrn. Aselmann als Begleiterscheinung genommen wurde, wie es in der Tat vorkommen muß, daß Gasträger, wenn solche vorhanden sind, sich an die kleineren Quecksilbertropfen anlagern. Die Frage, ob Gasträger überhaupt vorhanden sind, ist damit nicht entschieden.

Auch die neuere Arbeit Hrn. Duhmes geht darauf nicht ein, sondern mißt nur einerseits die „Gasladung", ohne Rücksicht sowohl auf etwaiges Vorhandensein verschieden geladener Träger als auch auf deren Natur, andererseits untersucht er die Ladung des „sichtbaren Quecksilberstaubes" und stellt fest, daß sie mit derjenigen des Gases übereinstimmt.

Die vorliegende Arbeit wollte daher unter den genannten Gesichtspunkten die Quecksilberoberfläche untersuchen. Es ergab sich dabei, daß der metallische Charakter ganz neuartige Verhältnisse an der Oberfläche schafft, deren experimentelles Studium teilweise neue Wege einschlagen mußte, dann aber

---

1) E. Aselmann, Ann. d. Phys. 19. S. 960. 1906.
2) a. a. O.

wertvolle Schlüsse auf die dort wirksamen Vorgänge und Zustände erlaubte. Man erkennt aus den hier mitzuteilenden Versuchen, daß die Elektronenatmosphäre[1]) an der Oberfläche von reinem, frischem Quecksilber, wenn überhaupt bestehend, als äußerst schwach angenommen werden muß (38), daß aber die berührenden Gase (39ff.) sowohl, als auch geringe Spuren von Fremdmetallen (43) einen sehr wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung derselben haben.[2])

Die hier studierten Erscheinungen der Gaselektrisierung durch Quecksilber bieten somit einen neuen Weg zur Untersuchung der Elektronenatmosphäre an flüssigen Metallen, vor allem auch zur Untersuchung der zeitlichen Ausbildung derselben, wobei die natürlichen Verhältnisse, ohne Entstellung durch eine dicht herangebrachte Gegenelektrode und durch ein künstlich angelegtes Feld, besser hervortreten dürften, als bei den bisherigen Untersuchungen mittels Elektrizitätsübergang zwischen nahen Elektroden (vgl. 38). Ferner erlauben die Versuche eine Verfeinerung unserer Kenntnis von der Elektronenbefreiung durch Nähewirkung, insbesondere an der Oberfläche flüssiger Metalle (38).

Die Versuche erstrecken sich auf die Trägerbildung beim Zerstäuben, beim Sprudeln von Quecksilber und beim Auffallen von Quecksilberstrahlen auf ein Hindernis. In allen Fällen wurde die „Gasladung" untersucht, d. h. die im Gase feststellbaren Ladungen nach Vorzeichen und gegenseitigem Verhältnis bestimmt, sowie die Trägergröße ermittelt. Variation der Versuchsbedingungen gab dann deren Abhängigkeit von der Reinheit des Quecksilbers, von dem umgebenden Gas, vom Hindernis, auf das die Tropfen auffielen, und vom Alter der Quecksilberoberfläche. Auch Amalgame wurden untersucht.

---

1) Der einwandfreie Nachweis des Bestehens einer Elektronenatmosphäre an Metalloberflächen unter gewissen Umständen (vgl. 38) ist den Arbeiten von G. Hoffmann u. F. Rother zu danken. (G. Hoffmann, Verhandl. d. deutschen Phys. Ges. 12. S. 880. 1910 u. Ztschr. f. Physik 4. S. 363. 1921; F. Rother, Ann. d. Phys. 44. S. 1238. 1914.)

2) Eine Zusammenfassung der schon aus Hrn. Beckers Arbeiten erbrachten Kenntnis über den Einfluß von Gasen und der Reinheit des Quecksilbers findet sich bei P. Lenard, Probleme komplex. Moleküle, III., S. 26. 1914 (auch Ann. d. Phys. 47. S. 522. 1915).

Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung dieser Versuche. Daran anschließend wird aus den Ergebnissen eine Vorstellung zur Deutung aller Einzeltatsachen entwickelt, die geeignet sein dürfte, das ganze Gebiet der Gaselektrisierung an flüssigen Metalloberflächen in einfacher Weise zu deuten und den Anschluß an andere Erscheinungen zu ermöglichen.

I. Trägerbildung beim Zerstäuben von Quecksilber.

1. Versuchsordnung: Die Versuche wurden mit einem gewöhnlichen Zerstäuber gemacht, der sich als sehr wirksam erwies (Fig. 1). Das Steigröhrchen ragte etwa 5 mm aus dem Quecksilber heraus. Um das Quecksilber zu heben und zu

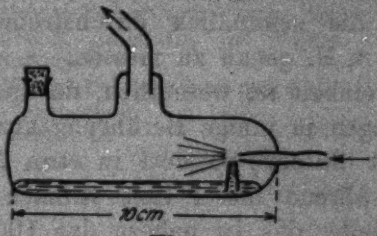


Fig. 1.

zerstäuben, mußten mindestens 120 cm³ Luft in der Sek. hindurchgeblasen oder -gesogen werden. Das entsprach einer Geschwindigkeit des Luftstromes an der Sprühstelle von 86 m/sec.

Zur Messung der auftretenden Gasladung diente ein Zylinderkondensator Beckerscher Konstruktion[1]), der mit einem 10 cm langen Zwischenrohr von 2 cm Weite an den Zerstäuber angesetzt war. Die Innenelektrode war mit einem Binant-Elektrometer verbunden, dessen Empfindlichkeit $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil betrug.

Wenn die am Zylinderkondensator angelegte Spannung genügend hoch gewählt wird, so daß alle zum Kondensator gelangenden Träger abgefangen werden, gibt (unter Voraussetzung einfach geladener Träger) die Größe des Elektrometerausschlages ein Maß für die Trägermenge, die während der Messung den ersteren passierte.

1) A. Becker, Ztschr. f. Instrumentenkunde 1909. S. 258.

2. Gase: Die zum Zerstäuben verwendete Druckluft (0,2 bis 0,3 Atm.) entstammte der Hausleitung. Sie wurde durch ein fein arbeitendes Drosselventil reguliert. Dahinter war ein Wattefilter, dessen Messinghülse geerdet war, eingeschaltet, um Staub- und Ölspuren und etwa vorhandene Träger abzufangen. Dann wurde die Luft durch Chlorcalcium flüchtig getrocknet, und schließlich in einem U-Rohr mit CO_2-Schnee und Alkohol oder mit flüssiger Luft zur Erzielung voller Reinheit gekühlt. Vorteilhafter war noch die Verwendung von Saugluft, welche mittels Wasserstrahlpumpe dem Freien entnommen und in gleicher Weise gereinigt wurde. Außerdem wurden CO_2, H_2, O_2 und N_2 benutzt, die den üblichen Bomben entnommen wurden und dieselbe Reinigungsanlage passierten. Ein Rotamesser erlaubte die sekundlich durchströmende Luft- bzw. Gasmenge auf 1 v. H. genau zu messen.

Größte Gasreinheit ist wesentlich, da das Quecksilber mit sehr großen Mengen in innige Berührung kommt. Der ganze Quecksilbervorrat (20 cm^3) passiert in etwa 2 Minuten einmal das Steigrohr, während dieser Zeit strömen 16600 cm^3 Gas über die Sprühstelle, das ist nahezu das 1000fache Volumen des Quecksilbers. Es sind deutliche Anzeichen dafür vorhanden, daß selbst reinstes Quecksilber unter diesen Umständen schon bei gewöhnlicher Temperatur sich in geringem Maße in Luft oxydiert. Wegen dieser großen Empfindlichkeit sind Gase, die den käuflichen Bomben entnommen sind, wenig geeignet. Eine besondere Herstellung im Laboratorium war aber ausgeschlossen, da wegen der zum Zerstäuben nötigen großen Gasgeschwindigkeit genügende Mengen nicht ohne weiteres erzeugt werden konnten. Die wichtigsten Versuche wurden daher mit Saugluft ausgeführt.

3. Quecksilber: Die Reinheit des Quecksilbers ist von ganz besonderer Wichtigkeit, wie bereits Hr. Becker (a. a. O.) fand. Es wurde zunächst durch Schreibpapier mehrmals filtriert, mit verdünnter Salpetersäure, Alkohol und destilliertem Wasser mehrmals gewaschen und dann im Vakuum dreimal destilliert, wobei durch eine besondere Form des Destillierapparates ein Überspritzen von Tropfen gänzlich vermieden war.[1])

1) Die Reinigung ist also fast die gleiche, wie bei Hrn. Duhme (vgl. dessen Diss.).

Ladung und Größe der Träger

4. Es zeigt sich, daß fast nur positiv geladene Träger auftreten, besonders, wenn das Quecksilber sehr rein ist.[1]) Eine Reihe mit verschieden reinem Hg ergab folgendes: (Tab. 1) Die negativen Ladungen verschwinden also mit zunehmender Reinheit immer mehr. Bei reinstem Hg liegen die Ausschläge im Bereich der Beobachtungsfehler. Die in Tab. 1 enthaltenen Werte sind Mittelwerte aus einer Reihe zusammenhängender Beobachtungen.

Tabelle 1

1 Skalenteil = $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ Volt. Durchströmende Luftmenge $Q = 150$ cm³/sec

	Skalt./Min.	
Hg, blanke Oberfläche, hinterläßt auf Papier keinen Rückstand	+428	−18,2
dasselbe Hg, in verdünnter Salpetersäure und Kalilauge gewaschen	386	8,2
„ „ 1mal destilliert	520	3,0
„ „ 2mal „	470	1,6
„ „ 3mal „	510	0,7
	380	0,2
	410	0,3

5. Das Auftreten nur positiver Träger gibt ein feines Prüfmittel auf die Reinheit von Quecksilber, die im weiteren Verlauf der Arbeit auch stets angewandt wurde. Sobald die negativen Ausschläge weniger als 0,002 der positiven betrugen, wurden das Quecksilber als rein betrachtet. Die Prüfung ist in der Tat eine recht genaue.

Es seien hier zum Vergleich einige andere Methoden zur Prüfung der Reinheit des Quecksilbers erwähnt. Nach C. Michaelis[2]) geben $7 \cdot 10^{-6}$ Teile Zn-Zusatz eine eben erkennbare Änderung der Leitfähigkeit von 0,0001 des Wertes für reines Hg. G. A. Hullet[3]) bestimmt die E.M.K. einer Kette Hg/Elektrolyt/Zn und findet, daß 10^{-8} Teile Zn-Gehalt des Hg

1) Das fast völlige Fehlen negativer Träger zeigte auch das Wattefilter an, indem es gerade so viel Aufladung ergab, wie der Zylinderkondensator, obwohl man hier nur die Differenz der beiden etwa vorhandenen Ladungen mißt.

2) C. Michaelis, Diss. Berlin 1883.

3) G. A. Hullet, Ztschr. f. phys. Chemie 33. S. 611. 1900.

dieselbe um 6 Millivolt erniedrigen. Nach 20 Minuten ist die Wirkung verschwunden, das Hg ist ausgeschieden.

An Empfindlichkeit dürfte die benutzte Methode an erster Stelle stehen. Es konnten noch 10^{-11} Teile Zn an einer deutlichen Steigerung der negativen Trägermengen festgestellt werden (vgl. 34).

6. Um aus den Messungen am Zylinderkondensator die Wanderungsgeschwindigkeit zu berechnen, wurde die Formel von Hrn. Becker[1]), die auf die ungleiche Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt des Zylinderkondensators Rücksicht nimmt, benutzt. Es sei V_a die außen angelegte Spannung, Q die Gasmenge in der Sekunde, ω die Wanderungsgeschwindigkeit, L die Kondensatorlänge, r_a und r_i die Radien der Außen- und Innenelektrode, so ist

$$1) \qquad V_a = \frac{Q}{2\pi\omega L} \ln \frac{r_a}{r_i}.$$

Zur Berechnung der Trägergröße aus der Wanderungsgeschwindigkeit diente die Formel Hrn. Lenards.[2])

Es bedeute:

K die auf den Träger wirkende Kraft in Dyn.

D die Dichte des Gases.

W die gaskinetische Molekulargeschwindigkeit.

s die Radiensumme von Träger und Gasmolekül.

$\mu = \frac{m_T}{m_T + m_0}$, wo m_T die Masse des Trägers und m_0 die des Gasmoleküls ist.

Dann ist:

$$(2) \qquad \omega = \frac{K}{D \cdot s^2 \cdot W \cdot \pi} \cdot \frac{\mu + (1-\mu)\frac{4}{\pi}}{\sqrt{\mu}} \cdot \frac{3}{3+\mu}.$$

Für Träger von hinreichend großer Masse, wie sie in unserem Falle vorliegen, wird $\mu = 1$, dann wird

$$(2a) \qquad \omega = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{K}{D \cdot s^2 \cdot W}.$$

Die Kraft ist die durch das Einheitsfeld auf das Elementarquant ausgeübte Kraft und ist gleich $\frac{1}{60{,}5} \cdot 10^{-10}$ Dyn.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 31. S. 98. 1910.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 61. S. 665. 1920. Vgl. auch den Bericht von H. F. Mayer, Jahrb. d. Radioakt. 18. S. 201. 1921.

7. Fig. 2 stellt zwei gemessene Kurven dar. Man findet daraus die unteren und oberen Grenzen der Wanderungsgeschwindigkeit, indem man in der Formel (1) für V_s den Wert einsetzt, bei dem die Krümmung der Kurve beginnt, bzw.

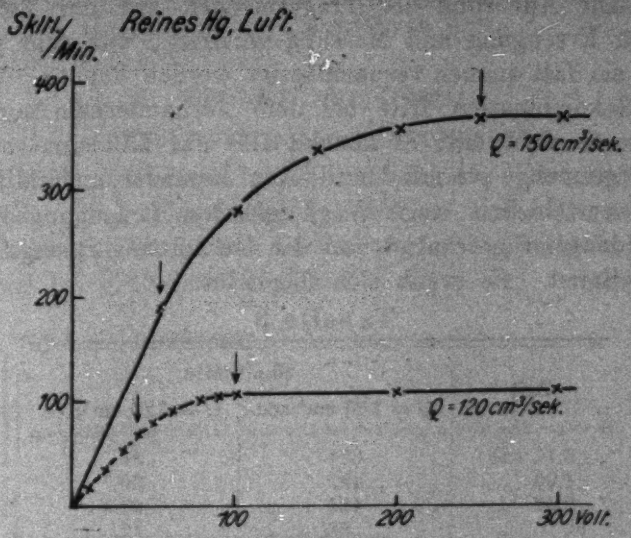


Fig. 2.

aufhört, es folgt so für $Q = 120$ cm/sec. ω zwischen $6{,}2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ und $2{,}75 \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$.

Variierte Gasgeschwindigkeit ergibt nicht nur Änderung der Gesamtträgermenge, sondern auch der Größenbereiche der Träger (Fig. 2). Die Ergebnisse aus einer größeren Reihe von Beobachtungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

	Luft					CO_2	H_2	N_2	
$Q =$	120	127	130	140	150	95	530	140	cm^3/sec
ω_{min}	2,75	2,2	1,08	0,78	0,62	0,25	2,1	0,62	$10^{-2} \frac{cm}{sec} / \frac{Volt}{cm}$
ω_{max}	6,2	6,6	5,4	5,8	6,2	1,75	45	6,1	
s_{min}	34	32,5	36	35	34	57	25	34	10^{-3} cm
s_{max}	51	56	80	98	106	150	115	110	

Während also die kleinsten gemessenen Träger immer von nahezu derselben Größe sind, verschiebt sich die obere

Grenze der Trägergröße mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens nach höheren Werten. Der durch die Steigerung der Gasgeschwindigkeit veränderte Abreißvorgang erschwert jedoch eine befriedigende Deutung.

8. Die Änderung der Trägermengen mit der Zeit, die zwischen Erzeugung und Messung verstrich, war sehr gering, so daß sie fast immer vernachlässigt werden konnte. Verlust durch Rekombination tritt bei dem Vorhandensein nur einer Trägersorte nicht ein, es können also nur Diffusionsvorgänge die Trägermenge vermindern. Zur besonderen Ermittelung wurden verschieden lange Wege zwischen Erzeugungsort und Meßkondensator geschaltet und die Gesamtträgermenge jedesmal bestimmt. Es ergab sich folgendes:

Tabelle 3

Zeit	Skalt./Min	
	Q = 150 cm³/sec	Q = 120 cm³/sec
0,17 sec	694	34
1,06 „	492	30
2,40 „	488	28
30 „	88	12
5 Min.	76	

Die ersten drei Werte waren erhalten bei verschieden langen, dazwischen geschalteten Glasrohren, wobei die Zeit aus Länge und Querschnitt derselben und sekundlich durchströmender Gasmenge berechnet wurde, die beiden letzten dadurch, daß die Träger in eine 10 Literflasche geblasen und nach einer halben bzw. nach fünf Minuten zum Kondensator gesaugt wurden. Diese Zeitangaben sind natürlich nur sehr angenähert richtig, aber sie zeigen doch, daß sich die Träger sehr lange in meßbarer Menge erhalten. Bei geringerer Sprühstärke (120 cm³/sec), wo die Trägerdichte geringer ist, sind auch die Verluste kleiner (Tab. 3). Die Verluste durch Diffusion sind also außerordentlich gering, was nur durch die Größe der Träger erklärbar ist. Die Ergebnisse aus (7) werden dadurch bestätigt.

Zusammenfassend ergibt sich in Übereinstimmung mit Hrn. A. Becker (a. a. O.) folgendes:

Bei ganz frischem, durch reine Luft zerstäubtem Quecksilber liegen die Werte für die kleinsten Trägerradien bei etwa

$30 \cdot 10^{-8}$ cm, die obere Grenze wächst mit zunehmender Heftigkeit des Zerstäubens von $50 \cdot 10^{-8}$ cm auf $100 \cdot 10^{-8}$ cm. In anderen Gasen findet man etwas abweichende Zahlen, doch dürfte dies hauptsächlich auf die große Schwierigkeit der Einhaltung reiner Versuchsbedingungen bei den großen, erforderlichen Gasmengen zurückzuführen sein.

Die Natur der Träger

a) Spektroskopische Untersuchung

9. Einem chemischen Nachweis der Hg-Natur der Träger steht die geringe Empfindlichkeit solcher Methoden im Wege. Ein Nachweis durch Schwarzfärbung von Blattgold gelingt auch nur bei gröberen Tröpfchen.

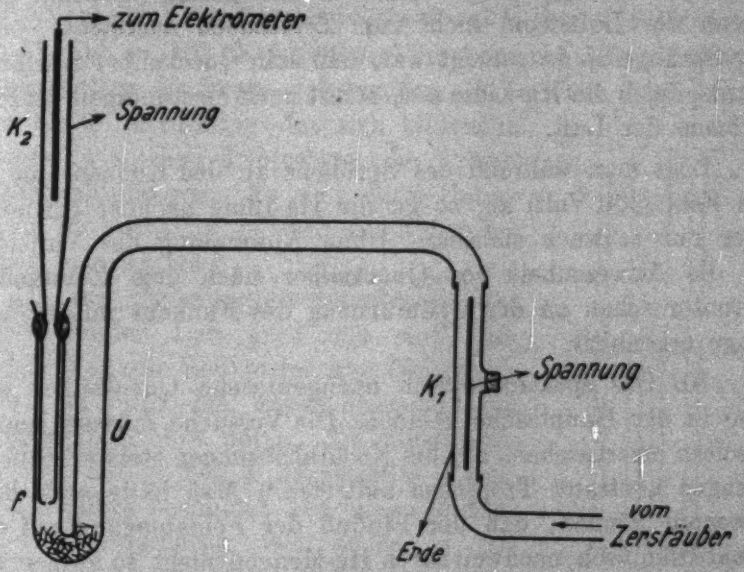


Fig. 3

Es wurde daher ein spektroskopischer Nachweis versucht. Jedoch ist die Sichtbarmachung der Hg-Linien bei so kleinen Mengen, wie sie hier vorkommen, sehr schwierig. Schließlich gelang der Nachweis der Hg-Linien mit folgender Anordnung (Fig. 3). Von dem Zerstäuber gelangte die Luft zunächst zu dem einfachen Zylinderkondensator K_1. Durch die Vertikalstellung war möglichst vermieden, daß Spritzer zur weiteren

Apparatur gelangten. Die Luft durchströmte dann ein U-Rohr U aus Glas von 20 cm Schenkelhöhe und 2 cm Weite, in dessen unterem Teil sich gut ausgeglühte Kupferspähne befanden. Etwa 5 cm über dem tiefsten Punkte war im linken Schenkel eine kleine Funkenstrecke f angebracht. Dann gelangte die Luft zu dem Meßkondensator K_2.

Wenn man U mit flüssiger Luft kühlte, und der Zerstäuber in Betrieb war, blieb Quecksilber in U hängen. Nach 15 Minuten wurde der Luftstrom abgestellt, das Kältebad entfernt und das U-Rohr langsam mit der Bunsenflamme erwärmt. Blies man dann mit einem gelinden Luftstrom die sich bildenden Quecksilberdämpfe zur Funkenstrecke, so erschienen helle Hg-Linien. Das dauerte etwa 10 Minuten, dann war alles Quecksilber ausgetrieben. Der Versuch gelang jedesmal gut. Wenn der Luftstrom nicht zum Zerstäuben ausreichte, oder das Sprühgefäß so geneigt war, daß kein Quecksilber zerstäubt wurde, blieb die Hg-Linie aus, selbst nach einstündigem Durchströmen der Luft.

Legt man während des Sprühens an den Kondensator K_1 ein Feld (300 Volt) an, so ist die Hg-Linie nachher gar nicht oder nur schwach sichtbar. Ohne Anwendung des Vorfeldes ist die Anwesenheit von Quecksilber nach dem Zerstäuben mitunter schon an der Grünfärbung des Funkens mit bloßem Auge erkennbar.

10. Das spektroskopisch nachgewiesene Quecksilber war also in der Hauptsache geladen. Die Versuche müssen jedoch insofern überraschen, als bei Kochsalzlösungen stets erhebliche Mengen neutraler Tröpfchen auftreten.[1]) Man hätte auch hier erwarten können, daß der Einfluß der Feldanlegung auf die spektroskopisch nachweisbaren Hg-Mengen nicht so ausgeprägt wäre, zumal größere Teilchen auch viel Hg mitbringen werden. Es ist folglich nach den Versuchen anzunehmen, daß nur ganz wenig neutrale Tröpfchen abgerissen werden.

Bei hinreichend großen neutralen Tröpfchen wäre möglich, daß sie ebenfalls, und zwar durch Influenz in dem inhomogenen, radialen Feld abgefangen werden. Das Vorhandensein solch

---

1) W. Busse, a. a. O.

großer Tröpfchen [1]) in dem Luftstrom ist jedoch unwahrscheinlich, da sich dann an der Innenelektrode so viel Quecksilber ansammeln müßte, daß es dort nachweisbar würde. Ein solcher Nachweis gelang jedoch nicht.

Durch Verwendung nicht ganz trockener Luft erreicht man, daß die Wirkung durch Schneebildung im U-Rohr allmählich besser wird und mehr Träger abgefangen werden.

Es ist also gelungen, spektroskopisch festzustellen, daß wenigstens ein Teil der Träger aus Quecksilber besteht. Da sich aber alle vorkommenden Trägergrößen kontinuierlich zwischen zwei Grenzwerten verteilen (7), also nicht etwa zwei Klassen von Trägergrößen vorliegen, darf man wohl schließen, daß tatsächlich alle Träger aus Quecksilber bestehen.

b) Das Verhalten der Träger in stark gekühlten Metallrohren

11. Die in (10) beschriebenen Versuche mit dem gekühlten U-Rohr hatten die Frage aufgeworfen, ob es nicht möglich sei, ohne die Filterwirkung des sich bildenden Schnees in solchen Kühlrohren die Träger gänzlich abzufangen. Es sind dann Unterschiede im Verhalten je nach der Natur der Träger zu erwarten.[2])

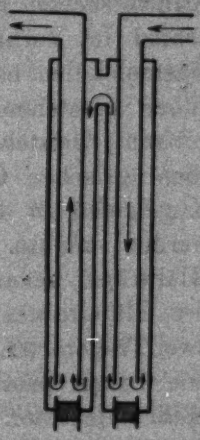


Fig. 4

Da die Strömungsgeschwindigkeit der trägerführenden Luft groß sein muß, um auf dem Weg zum Meßkondensator Diffusionsverluste zu vermeiden, waren besonders gut wirkende Kühlrohre nötig. Als günstig erwies sich die in Fig. 4 dargestellte Form. Die Kühlrohre bestanden aus einem System von 4 Messingrohren, von denen je ein engeres von 16 mm Durchmesser von einem weiteren von 22 mm Durchmesser umgeben

1) Berechnet man die Größe der neutralen Hg-Tröpfchen, die durch Influenzwirkung einer punktförmigen Ladung (1 el. stat. Einheit) mit einer Kraft angezogen werden, die gerade einen einfach geladenen Träger vortäuschen könnte, so ergibt sich (für den fraglichen Abstand) ein Radius von $R = 10^{-3}$ cm. (Die benutzten Formeln nach G. Adler, Sitzber. d. Wiener Akad. II. 1887.) Im Zylinderkondensator, dessen Felddivergenz noch geringer ist, müßte R noch größer sein.

2) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 50. S. 472. 1916.

war. Die zu kühlende Luft trat in der aus der Figur ersichtlichen Weise oben in das engere Rohr ein und strömte unten durch eine Anzahl Öffnungen in den Mantelraum. Von da gelangte sie durch ein kurzes Zwischenstück zum zweiten Teile, der in umgekehrter Reihenfolge passiert wurde. Die Zeit, während welcher die Luft im Kühlrohr weilte, war in einfacher Weise aus dem Volumen der Rohre und dem sekundlich durchströmenden Luftvolumen zu bestimmen, da durch geeignete Wahl der Querschnitte für konstante Strömungsgeschwindigkeit gesorgt war.

Einige Vorversuche mit CO_2-Schnee und Alkohol als Kühlung zeigten, daß keine merklichen Trägermengen abgefangen wurden. Die (gut getrocknete) Luft verweilte dabei etwa 0,65 Sekunden im Kühlrohr. Die Kühlung auf $-70°$ C genügte also nicht.[1]) Deshalb wurde im folgenden nur mit flüssiger Luft gekühlt.

12. Hg-Träger und Glühträger. Um bei den weiteren Kühlversuchen in einfacher und sicherer Weise den Unterschied im Verhalten von Gasträgern (solchen, die nur aus Gasmolekülen bestehen) und den beim Zerstäuben von Quecksilber entstehenden Trägern (im folgenden kurz Hg-Träger genannt) feststellen zu können, befand sich im folgenden Versuch zwischen Quecksilbersprüher und Kühlrohr ein kleines Kugelgefäß, in dem ein Konstantandraht zum Glühen gebracht werden konnte. (Die so erzeugten Träger seien hier kurz Glühträger genannt.) Durch Neigen des Sprühers und Heizen des Glühdrahtes konnten also abwechselnd in schneller Folge zwei Trägerarten in der gleichen Anordnung untersucht werden. Die Träger passierten das Kühlrohr und gelangten dann zum Meßkondensator. Durch Heben und Senken des Gefäßes mit der flüssigen Luft wurde abwechselnd gekühlt und erwärmt.

Die Hg-Träger wurden 2—3 Minuten nach Anbringung der Kühlung zu 98 v. H. abgefangen. Daß in der kurzen Zeit kein Schnee im Kühlrohr gebildet war, wurde festgestellt, indem nachher sehr trockene Luft durch das herausgenommene Kühlrohr auf Chlorcalcium geblasen wurde. Es war kein Wasser nachzuweisen.

---

1) Vgl. Knudsen, a. a. O.

Die Glühträger wurden dagegen nicht merklich beeinflußt. Allerdings schwankten die Werte bei letzteren sehr stark, so daß eine teilweise Abnahme dadurch vielleicht verdeckt war. Der Glühdraht im strömenden Gas ist eine sehr unbeständige Trägerquelle. Für genaue Messungen war diese Vergleichsträgerquelle ungeeignet.

13. Hg-Träger und Polonium-Träger. Für genauere Untersuchung der Kühlwirkung wurde als Vergleichsträgerquelle ein Poloniumpräparat benutzt.[1]) Die hierdurch erzeugten Träger werden im folgenden kurz als Po-Träger bezeichnet.

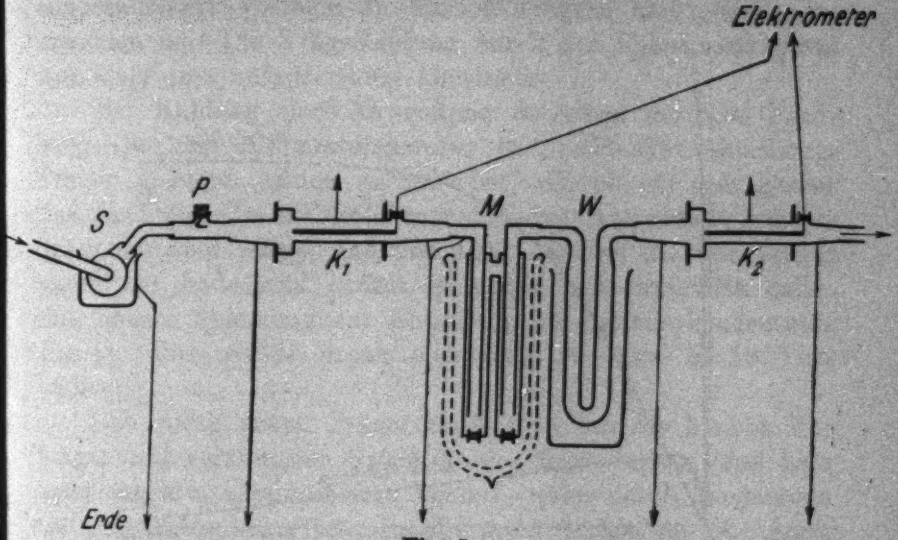


Fig. 5

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 5 teilweise dargestellt. Die über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknete Saugluft, zur weiteren Reinigung durch Wattefilter und durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleitet, gelangt zum Zerstäuber *S*, der drehbar befestigt ist, um das Zerstäuben bei vollem Luftstrom unterbrechen zu können. Er befindet sich außerdem zu gutem, elektrostatischem Schutz in einer geerdeten, mit Salzwasser gefüllten Blechwanne. An den Sprüher schließt sich ein 2 cm weites Glasrohr an, das seitlich das Poloniumpräparat *P* trägt. Der Meßkondensator K_1

1) Das Präparat war Hrn. Prof. Becker von der Chininfabrik Braunschweig freundlichst zur Verfügung gestellt.

gestattet, die Trägermengen und -größen vor Eintritt in das Kühlrohr M zu messen. M ist das beschriebene Doppelrohr. Die aus ihm austretende Luft wird in einem Wasserbad wieder erwärmt, da sonst Isolationsstörungen im Meßkondensator K_1 auftreten. Die Luft passiert dann noch ein Wattefilter, das bei allen Versuchen mit Quecksilberträgern eingeschaltet war, um die Zimmerluft davor zu schützen. Durch ein Rotameter gelangt der Luftstrom zum Regulierventil und von da zur Saugpumpe. Alle Metallteile der Anordnung sind geerdet.

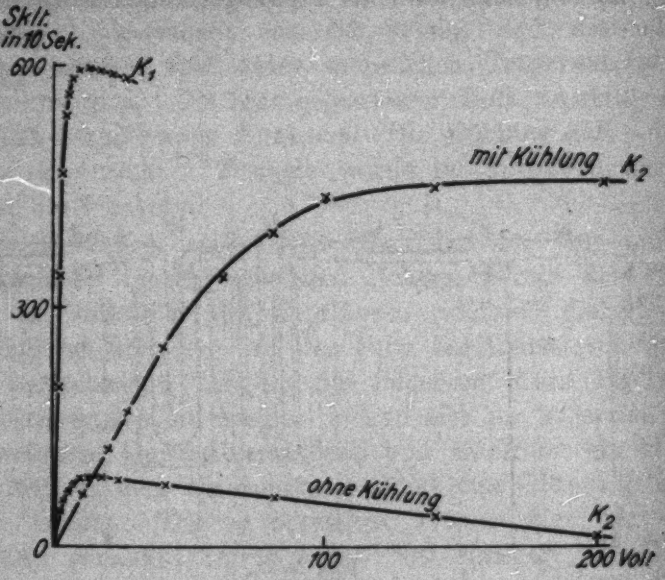


Fig. 6

Gummischlauchverbindungen sind möglichst vermieden, da dieselben gern Dämpfe abgeben[1]), die sich an die Poloniumträger anlagern könnten.

14. Po-Träger. Der Kondensator K_1 gestattete, die Po-Träger kurz nach ihrer Bildung zu messen. Das Trägeralter beträgt etwa 0,51 sec. Sättigung ist bereits bei 7 Volt erreicht (Fig. 6). Die Wanderungsgeschwindigkeiten liegen zwischen 1,56 und 0,43 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, die Trägerradien zwischen 6,5 und

1) P. Lenard und C. Ramsauer, Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1910. A. 32.

$12{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, betragen also das 4—8fache der Molekülradien. (Bei höheren Spannungen am Zylinderkondensator fällt die Kurve durch Vorwegnahme der hier stets sehr schnellen Träger wieder ab.)

Mißt man mit K_2 ohne Kühlung, so ergibt sich die mit K_2 bezeichnete Kurve (Fig. 6). Das Trägeralter beträgt 5—6 sec. Durch Rekombination und Diffusion ist die Trägermenge auf $^1/_7$ gesunken. Es ist wieder derselbe Größenbereich der Träger vorhanden. Allerdings deutet die flachere Krümmung bei genauer aufgenommenen Kurven am Anfang derselben auf besonders starke Verluste an kleinen Trägern hin, wie das zu erwarten ist. Die Trägerbildung durch das Poloniumpräparat war stets eine ausgezeichnet konstante.

Bei Kühlung und Anwendung derselben geringen Spannung, die bei Zimmertemperatur zum Abfangen sämtlicher Träger genügte, schien es zunächst, als ob ein sehr großer Teil der Träger im Kühlrohr zurückbliebe. Anwendung höherer Spannung aber zeigte, daß das nicht der Fall ist. Die Träger waren nur bedeutend größer geworden und brauchten daher eine höhere Spannung zur Entladung im Zylinderkondensator (Fig. 6). Ihre Größe ergab sich jetzt zu etwa $50 \cdot 10^{-8}$ cm Radius.

Daß diese neuen Träger tatsächlich nur die kleinen Po-Träger mit veränderter Größe waren, folgt daraus, daß kein Ausschlag des Elektrometers kommt, wenn durch Wegnahme des Präparates keine Trägerquelle mehr vorhanden ist. Auch bei Kühlung blieb dann das Elektrometer vollkommen in Ruhe. Man muß annehmen, daß die Po-Träger entweder als Kondensationskerne für irgendwelche Dämpfe dienten, oder daß sie bei der der Luftverflüssigung nahen Temperatur viel Luftmoleküle angelagert festhalten konnten. In der früher (12) beschriebenen Weise war nach einstündiger Kühlung und gleichzeitigem Luftdurchgang im Kühlrohr kein Wasser nachzuweisen. Die etwa vorhandenen Dampfspuren waren also außerordentlich gering. Nach Wegnahme der Kühlung hatten die Träger wieder ihre ursprüngliche Größe.

Das Größerwerden der Träger erfolgt bereits im ersten Teile des Kühlrohres, wie aus einem Versuch mit einfachem Rohr hervorging. Die Größenzunahme geht bei Eintritt sehr

schnell vor sich und steigt im zweiten Teil des Kühlrohres kaum noch. Die großen Träger verweilen also etwa 0,65 sec in der Kühlung. Vergleicht man die Höchstwerte der Kurven K_1 und K_2, so zeigt sich, daß $^5/_7$ der in K_1 gemessenen Träger nach K_2 gelangen. Der Verlust dürfte vorwiegend vor dem Größerwerden derselben stattgefunden haben, da dort Rekombination und Diffusion noch stärker waren.

Die Größenzunahme der Po-Träger war für die vorliegenden Zwecke überaus vorteilhaft. Es war so möglich, zwei stofflich verschiedene, aber gleich große Trägersorten auf ihr Verhalten im Kühlrohr zu untersuchen. Wie Fig. 6 zeigt, werden also selbst große Po-Träger durch die Kühlung mit flüssiger Luft nicht merklich abgefangen. Daß sich auch kleinere Träger so verhalten, war durch die Versuche mit Glühträgern (12) gezeigt. Durch die Versuche mit den großen Po-Trägern ist erwiesen, daß das bis zu einem Trägerradius von $50 \cdot 10^{-8}$ cm gilt.

15. Hg-Träger. Die Untersuchung des Verhaltens der Hg-Träger wurde jetzt mit der beschriebenen Anordnung in häufigem Wechsel mit den Po-Trägern durchgeführt, so daß jegliche Täuschungen durch veränderte Bedingungen ausgeschlossen waren. Es wurde ganz in derselben Weise verfahren, wie bei den Po-Trägern. Fig. 7 zeigt die mit K_1 und K_2 aufgenommenen Kurven bei Zimmertemperatur und die an K_2 gemessene Kühlwirkung. Aus den Messungen bei Zimmertemperatur geht hervor, daß Trägerverluste auf dem Weg durch das Kühlrohr sehr klein und unwesentlich sind [vgl. (8)]. Nur die kleinsten Träger sind ausgeschieden, wie aus der erst bei höherer Spannung einsetzenden Krümmung der K_2-Kurve folgt.

Durch Kühlung wird die in K_2 gemessene Trägermenge stark herabgesetzt. Die Kurve ist bis 400 Volt eine Gerade, es sind also keine Träger unter $100 \cdot 10^{-8}$ cm Radius mehr vorhanden. Sie sind durch das Kühlrohr abgefangen worden. Es ist allerdings nach dem Verlauf der Kurve anzunehmen, daß sich auch die Hg-Träger durch Anlagerung in der Kälte vergrößert haben, einige solcher besonders großen Träger kommen durch das Kühlrohr durch, jedoch wird die Größenzunahme der an sich schon großen Träger nur gering sein können. Bei Spannungen über 400 Volt ist fast stets Sättigung

erreicht. Die Messungen zeigen, daß etwa 85 v. H. der Träger durch die Kühlung abgefangen werden.

Um die Kühlwirkung noch mehr zu steigern, wurde die Luftgeschwindigkeit im Kühlrohr verringert. Es gelang auf diese Weise, bei einer Luftgeschwindigkeit von 80 cm^3/sec bis zu 96 v. H. der Hg-Träger abzufangen, wobei ebenfalls bei etwa 400 Volt Sättigung eintrat. Eine bessere Kühlwirkung wäre durch Verwendung eines längeren Kühlrohres zu erreichen. Es wurde jedoch davon Abstand genommen, um für

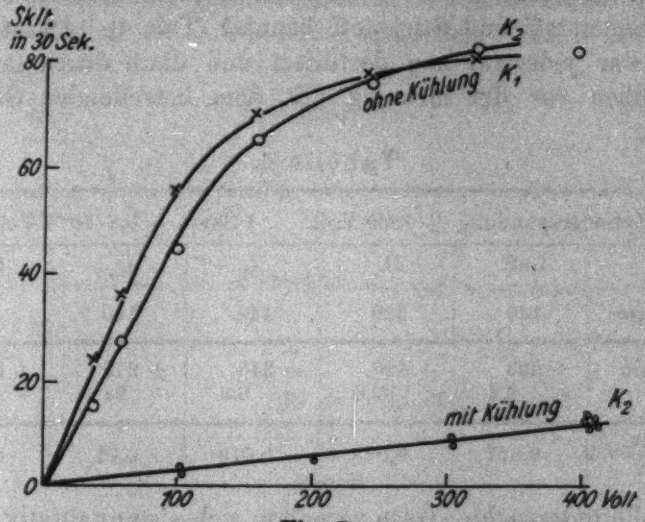


Fig. 7

die Hg-Träger keine anderen Versuchsbedingungen als bei den Po-Trägern zu schaffen. Bei letzteren hätte aber eine Verlängerung des Weges wegen zu starker Trägerverluste zu ungenauen Ergebnissen geführt.

Die beschriebenen Versuche zeigen in deutlicher Weise, daß ein wesentlicher Unterschied im Verhalten nahezu gleich großer, aber verschieden erzeugter Träger im Kühlrohr besteht: Die Hg-Träger werden abgefangen, während die Po-Träger fast ungehindert hindurchgehen.

Dieses ungleiche Verhalten deutet darauf hin, daß ein stofflicher Unterschied zwischen beiden Trägerarten besteht. Man darf daraus im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Spektraluntersuchungen den Schluß ziehen, daß die beim Zer-

stäuben von Quecksilber erzeugten Träger tatsächlich aus Quecksilber aufgebaut sind. Das Verhalten im Kühlrohr wäre dann mit der größeren Masse und den metallischen Eigenschaften des Quecksilbers in Zusammenhang zu bringen.

Das Auftreten von Gasträgern beim Zerstäuben von Quecksilber wurde überall vergebens gesucht und es zeigte sich auch nirgends ein Hinweis auf das Vorhandensein derselben.

Der Gaseinfluß auf die Trägerbildung.

16. An Stelle der Luft wurden noch Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff benutzt (Tab. 4). Das Quecksilber war jedesmal neu destilliert und dann durch längeres Zerstäuben vor der Messung mit dem betreffenden Gas gesättigt.

Tabelle 4.

Zylinderspannung $\pm$ 1000 Volt. 1 Skalt. = $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Volt.

	Luft	H_2	N_2	O_2	CO_2
Q (cm³/sec)	140	530	140	140	95
Skalt/min	+ 320 − 5,4	+ 420 − 32,0	+ 345 − 6,5	+ 215 − 24	+ 235 − 7,2
$\frac{\text{negativ}}{\text{positiv}} =$	0,017	0,076	0,019	0,11	0,031

Alle untersuchten Gase verhalten sich also qualitativ gleich. Die negativen Ausschläge betragen hier stets nur kleine Bruchteile der positiven. Den Abweichungen gegenüber den Versuchen mit Luft darf man kein großes Gewicht beilegen, da die Reinheit der Gase nicht sehr vollkommen war [vgl. (2)]. Wasserstoff, der sehr schnell durchströmen mußte, um das Quecksilber zu zerstäuben, gibt wohl daher auch sehr viel negative Träger. Die Ergebnisse bei Sauerstoff sind sehr unsicher und schwankend. Nach kurzer Zeit nimmt die Größe der negativen Ausschläge bis zu 0,3 der positiven zu, wobei die Gesamtausbeute stets geringer wird. Das Quecksilber bekommt bald eine deutlich sichtbare Haut und hinterläßt auf Papier Spuren.

17. Die Menge der positiven Träger war auch noch abhängig vom Alter des benutzten Quecksilbers. Durchweg zeigte

sich, daß ganz frisch destilliertes Quecksilber die größte Wirkung gibt. Die zeitliche Abnahme war bei jedem Wechsel des Quecksilbers bemerkbar. Fig. 8 zeigt diesen Gang. Die Anfangswerte gehen fast immer auf mindestens $^2/_3$ herunter, manchmal auch weit mehr als auf die Hälfte. Stets ist der Abfall zunächst stärker und geht dann in ziemliche Konstanz über. Allerdings nimmt die Wirkung im Laufe langer Benutzung immer mehr ab. Quecksilber, das mehrere Tage benutzt war, gab oft nur noch wenige Skalenteile in der Minute. Gleichzeitig treten ganz allmählich negative Träger auf. In solchen Fällen ist auch häufig mit dem bloßen Auge eine

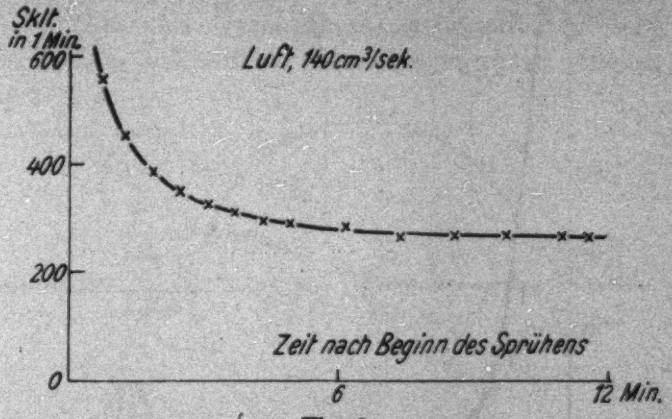


Fig. 8

Trübung der Oberfläche zu bemerken. Diese langsame Abnahme der Wirkung ist also unzweifelhaft auf Verunreinigungen zurückzuführen. Auffällig ist nur die anfängliche schnelle Änderung. Die Zeit, während welcher die schnelle Abnahme erfolgt, ist abhängig von der Intensität des Sprühens, bei starkem Zerstäuben sinkt der Anfangswert schneller. Die Zeit schwankt aber nur um einige Minuten, sie beträgt im Mittel 2—5 Minuten, dann ist der Endwert erreicht.[1])

18. Die Abnahme der Wirkung ist durch längeres Stehenlassen nicht rückgängig zu machen, so daß Glasladungen als trägerwegfangendes Vorfeld nicht in Frage kommen.

1) Es wird im folgenden immer dann vom Endwert und von Konstanz gesprochen, wenn der nahezu wagerechte Teil der Kurve auf Fig. 8 erreicht ist. Der langsame weitere Abfall kommt für die kurzen Messungen meist nicht in Frage.

Auffälligerweise stimmt die Zeit, nach der der Endzustand erreicht ist, größenordnungsweise überein mit der Zeit, in der der ganze Quecksilbervorrat einmal die Sprühstelle passiert. Wir nehmen daher an, daß während des Sprühprozesses Gas an die abgerissenen Tröpfchen angelagert und durch sie dem Gesamtvorrat zugeführt wird, und das weiterhin Quecksilber, das gashaltig ist, weniger positive Träger gibt.

19. Um die Trägerbildung ohne diese Gasbeladung des Quecksilbers untersuchen zu können, wurde eine Anordnung

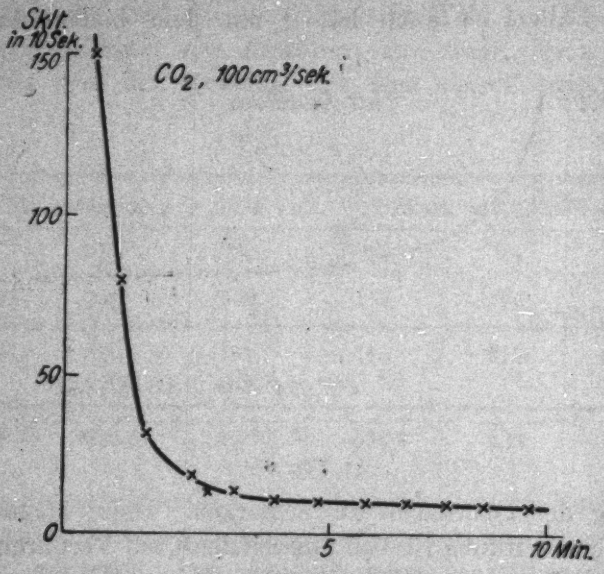


Fig. 9

getroffen, die es ermöglichte, das Quecksilber im Vakuum direkt in das Sprühgefäß einzudestillieren. Dann konnte plötzlich Gas zum Zerstäuben zugelassen werden, so daß die erste Wirkung noch an gasfreiem Hg beobachtbar wurde. Zur Vermeidung von Verunreinigungen waren Schlauchverbindungen und Hähne an wesentlichen Stellen vermieden.

Es zeigte sich in dieser Anordnung ein noch deutlicherer Unterschied zwischen dem Anfangswert und den späteren (Fig. 9). Die Trägermengen fallen in etwa 3 Minuten auf $^1/_{10}$ des Anfangswertes ab. Die positive Trägererzeugung ist also im gasfreien Anfangszustand ganz besonders ausgeprägt. Ähn-

liche Kurven ergaben sich auch für die anderen benutzten Gase. Ein Unterschied in der Wirksamkeit zeigte sich nicht.

Variation der Versuchsbedingungen.

20. Das Sprühgefäß wurde in einem elektrisch heizbaren Thermostaten bis 250° C erhitzt. Die trägerhaltige Luft kühlte sich auf dem Wege zum Meßkondensator in einem von Wasser umgebenen U-Rohr wieder ab, wodurch eine Beschädigung der Isolation vermieden war.

Bei 250° C war eine Steigerung der Mengen um etwa $^1/_{10}$ zu beobachten, doch dürfte dies vor allem auf die verringerte Dichte des Quecksilbers zurückzuführen sein, die das Zerstäuben erleichtert. Die Trägergrößen blieben unverändert.

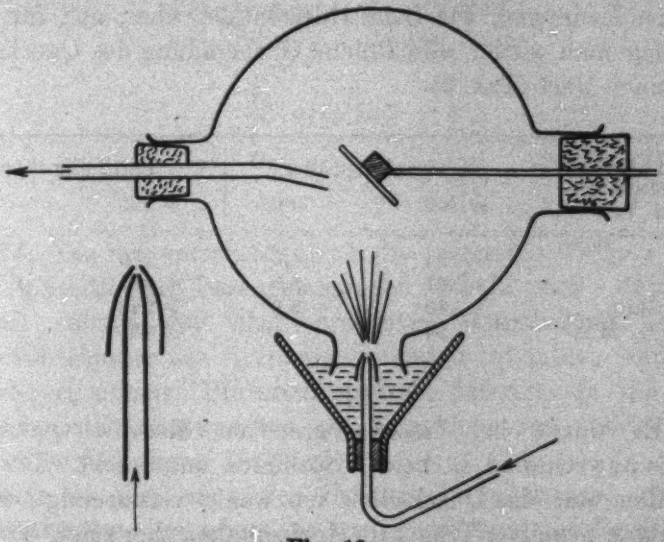


Fig. 10

21. Vertikalsprüher. Infolge der Form und der Kleinheit seiner Abmessungen wurden bei dem bisher benutzten Sprüher die Glaswände äußerst heftig von Quecksilbertröpfchen getroffen, was ebenfalls zu einer Trägerbildung führen muß. Um die Zerstäuberwirkung davon ungestört untersuchen zu können, wurde ein Vertikalsprüher benutzt, bei dem das Quecksilber senkrecht nach oben zerstäubt wurde (Fig. 10). Es kam dann auch die Trägerbildung beim Zurückfallen der

Tröpfchen auf das Quecksilber nicht mehr wesentlich in Betracht.

Der Sprüher bestand aus einem zur Düse von 1 mm Öffnung ausgezogenen Glasrohr, über das ein konisches Glasrohrstück so aufgesteckt ist, daß ein ringförmiger Zwischenraum bleibt. Das Ganze sitzt in einem Glastrichter, der nach oben durch ein Kugelgefäß abgeschlossen ist. Um zu vermeiden, daß an der Kugelwand erzeugte Träger mit zur Messung kamen, wurden die Träger aus dem Kugelmittelpunkt abgesaugt, während ein Teil der zum Zerstäuben nötigen Druckluft seitlich durch Watte entweichen konnte.

Mit frischem Hg erhielt man sogar bei negativer Zylinderspannung kleine positive Ausschläge, die Unipolarität war hier also außerordentlich gut. Allerdings traten bald auch geringe negative Ladungen, wie beim Horizontalsprüher, auf, für deren Deutung man wieder allmähliche Gasbeladung des Quecksilbers annehmen darf (Tab. 5).

Tabelle 5

Zylinderspannung in Volt	Horizontalsprüher		Vertikalsprüher	
	+ 700	− 700	+ 700	− 700
	+ 193	− 4,5	+ 250	+ 10,0
	+ 101	− 2,5	+ 244	+ 12,0
Sklte.	+ 140	− 5,0	+ 273	+ 6,2
in ½ Min.	+ 97		+ 235	+ 9,1
				− 2,1
				− 6,4

Es wurde bei diesen Versuchen dieselbe Quecksilbermenge abwechselnd in beiden Sprühern untersucht. Durch das Umfüllen war das Quecksilber ein wenig verunreinigt, wie das Auftreten negativer Träger im Horizontalsprüher zeigt. Trotzdem sind wenigstens anfänglich im Vertikalsprüher keine negativen Träger zu finden.

22. Eine unter 45° gegen die Senkrechte geneigte Glasplatte im Kugelmittelpunkt als Auffallfläche für die Träger (Fig. 10) hatte auf die positiven Ladungen keinen wesentlichen Einfluß, dagegen erhielt man bei negativer Zylinderspannung jetzt auch bei reinstem Quecksilber kleine negative Ausschläge. Zog man aber die Glasplatte einige Zentimeter zurück, so kehrte sich der Elektrometergang um (Tab. 6).

Tabelle 6

Zylinderspannung − 700 Volt	
ohne Glas	gegen Glas
+ 4,5	− 2,0
+ 4,0	− 2,5
+ 3,1	− 2,0

23. Bedeckt man die Glasplatte mit Eisenblech, so tritt eine weitere Steigerung der negativen Ladungen ein (Tab. 7). Das benutzte Quecksilber war dabei offenbar nicht mehr ganz rein, da auch ohne Auffallfläche negative Ladungen vorhanden sind. Sie waren jedoch bei der Anwesenheit von Eisen nicht zu vermeiden.

Tabelle 7

Zylinderspannung − 700 Volt	
ohne Eisen	gegen Eisen
− 4,5	− 23,5
− 4,0	− 27,1
− 3,2	− 23,2
− 7,2	− 40,7
	− 35,0
	− 34,8

24. Um zu entscheiden, ob die negativen Träger, sofern keine wesentlichen Verunreinigungen schuld sind, durch Influenz[1]) seitens der eben erzeugten Raumladung auf die Quecksilberkuppe des Sprühers entstehen könnten, wurde ein besonderer, offener Horizontalsprüher benutzt, da die Glaswand des bisher verwandten alle Wirkungen von außen herangebrachter Ladungen abschirmt.[2])

Eine in die Nähe der Sprühstelle gebrachte, geladene Siegellackstange vermehrte die positiven Träger auf das 10fache, während die negativen auf $^1/_4$ zurückgingen.

Influenz kann also die Trägerbildung durch Veränderung der elektrischen Oberflächendichte an der Sprühstelle wesentlich beeinflussen.

---

1) Über die Möglichkeit des Entstehens von Trägern des entgegengesetzten Vorzeichens durch Influenz vgl. P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II. S. 35. 1914 und W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

2) Es genügt daher auch zur Erdung des Quecksilbers, den Sprüher in eine geerdete, mit Salzwasser gefüllte Blechwanne zu setzen.

25. Wenn Influenz wirksam ist, muß die Form der Sprühstelle von Einfluß sein. Es wurden daher mehrere Sprüher geprüft, die sich nur hinsichtlich der Form ihrer Öffnungen unterschieden (Fig. 11).

a stellt die Form des meistbenutzten Zerstäubers dar, das Steigrohr verjüngt sich nach oben kegelförmig. Bei genauer Betrachtung sieht man, daß das Quecksilber beim Zerstäuben nicht bis zur Ebene der Öffnung gehoben wird und dort etwa eine Kuppe bildet, sondern daß es schon im Innern,

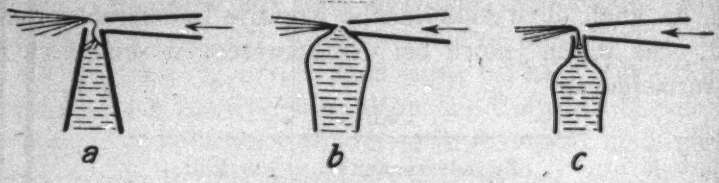


Fig. 11

etwa 1—2 mm unter dem oberen Rand, zerrissen wird. Das Quecksilber wird dabei in der Achse spindelförmig nach oben gezerrt.

Diese Form gibt nur sehr wenig negative Träger (Tab. 8). Wenn also reines, gasfreies Hg nur positive Träger erzeugt, und die negativen nur durch Influenz entstehen, indem die eben abgerissenen Träger eine negative Ladung an der Oberfläche des Queksilbers an der Sprühstelle influenzieren, so könnte man im vorliegenden Falle annehmen, daß diese Influenzwirkung durch das genügend ableitende Glasröhrchen weitgehend abgeschirmt wird.

Bei der Form *b* wird das Quecksilber bis zur Öffnung gehoben und bildet dort eine wohlausgebildete Kuppe. Dieser Sprüher gibt viel negative Ladungen. Hier kann die Raumladung influenzierend an der freiliegenden Kuppe wirken.

Eine dritte Form *c* gab wieder weniger negative Träger.

Tabelle 8

Form *a*		Form *b*		Form *c*	
+ 316	− 2,0	+ 612	− 122	+ 216	− 12
+ 210	− 4,5	+ 317	− 106	+ 76	− 24,6
+ 106	− 3,8	+ 448	− 64	+ 193	− 10,1
+ 368	− 5,2	+ 510	− 199	+ 115	− 3,8

Durch die Versuche ist zweifellos ein Einfluß der Influenz nachgewiesen. Man darf jedoch nach den quantitativen Verhältnissen annehmen, daß dieselbe bei der Erzeugung negativer Träger im Vergleich zu den anderen gefundenen Ursachen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

26. Zusammenfassend ergeben die Versuche beim Zerstäuben von reinem Quecksilber folgendes:

Es entstehen nur positive Träger mit $30 - 150 \cdot 10^{-8}$ cm Radius. Die Träger bestehen aus Quecksilber. Träger, die aus Gasmolekülen bestehen, wurden vergebens gesucht, es zeigt sich auch kein Hinweis auf ihr Vorhandensein.

Negative Träger treten auf, wenn das Quecksilber genügend lange mit Gas in Berührung war. Auch durch Influenz können negative Träger erzeugt werden, doch kann man ihre Entstehung durch geeignete Form des Zerstäubers weitgehend vermeiden.

II. Trägerbildung beim Sprudeln [1])

27. Versuchsanordnung: Ein zylindrisches Glasgefäß *A* von 3,5 cm Weite und 12 cm Höhe (Fig. 12) diente zur Aufnahme des Quecksilbers. Durch Einblasen oder Absaugen von Luft in *B* konnte man den Quecksilberspiegel in *A* heben oder senken. Das Gefäß wurde einige Zentimeter hoch mit Quecksilber gefüllt, die in *c* eingeblasene Luft perlte durch die umgebogene Öffnung von *c* in Blasen durch das Quecksilber und gelangte durch *d* zum Meßkondensator oder zum Wattefilter. Das Rohr *d* endete in einer kleinen Kugel *e*, wodurch vermieden wurde, daß Spritzer zum Kondensator gerieten.

28. Beim Sprudeln treten stets negative und positive Träger auf. Zur schnellen Bestimmung des überwiegenden Vorzeichens wurde zunächst ein Wattefilter verwendet.

Es ergab sich dabei eine Abhängigkeit des so gemessenen Vorzeichens der Gesamtladung von der Höhe der Quecksilber-

1) Hier berühren sich meine Versuche mit denen der Herren A. Coehn und D. Duhme (a. a. O.). Die hier benutzte Anordnung gestattet jedoch durch Anwendung des Zylinderkondensators nahezu vollständiges Abfangen aller erzeugten Träger, sowie deren nach Vorzeichen getrennte Untersuchung. Die Benutzung von Glas statt Metallgefäßen bietet nach (22, 23) keinen Nachteil.

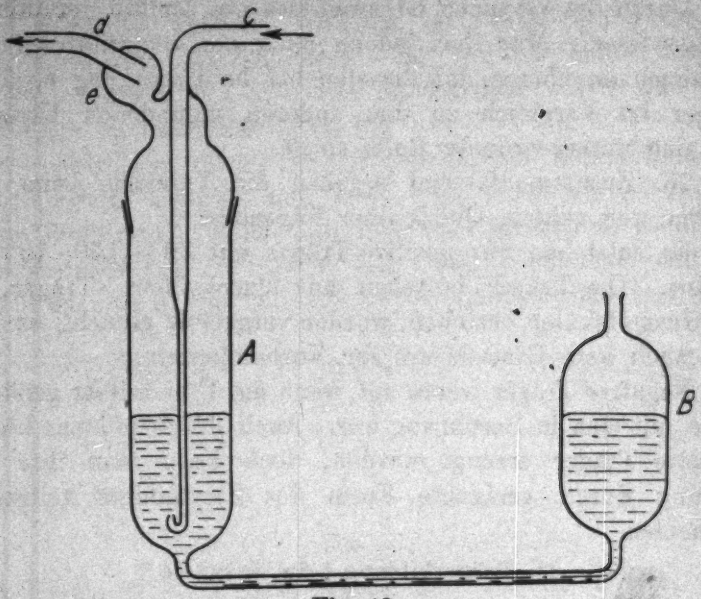

d
c
e
A
B

Fig. 12

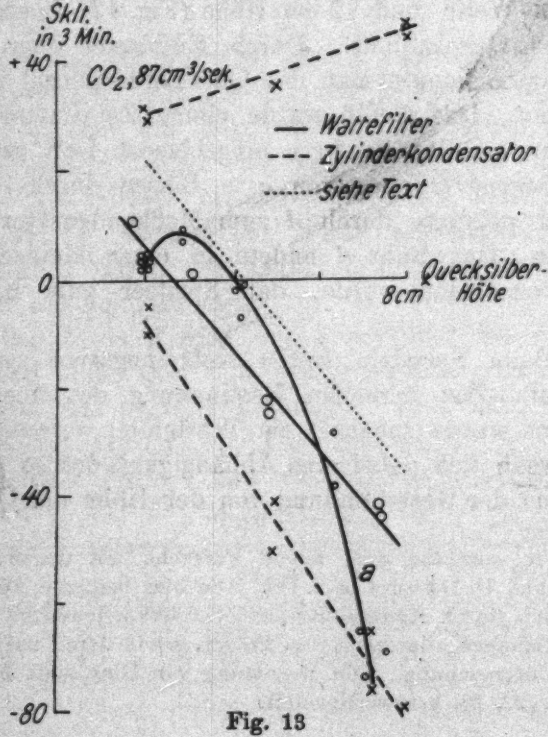

Skl.
in 3 Min.
+40
0
-40
-80
CO_2, 87 cm³/sek.
Wattefilter
Zylinderkondensator
siehe Text
Quecksilber-
8cm Höhe
a

Fig. 13

füllung. Bei gleichem in der Sekunde durchgehendem, hinreichend großem Luftvolumen findet man bei geringer Quecksilberhöhe stets positive, bei größeren Höhen stets negative Ladung. Die Ergebnisse solcher Messungen sind in Fig. 13 dargestellt. Die Höhe der Quecksilbersäule über der Mündung des Luftröhrchens ist als Abszisse genommen, als Ordinate sind die Skalenteile aufgetragen. Bei einer bestimmten Quecksilberhöhe kehrt sich das Vorzeichen um. Mitunter zeigte die Kurve ein deutliches Maximum der positiven Ladung bei etwa 3 cm Höhe (Kurve a). Jedoch war das nicht immer feststellbar. Die Umkehrhöhe liegt zwischen 2,5 und 4 cm für Gasgeschwindigkeiten von ungefähr 90 cm^3/sec. Die negativen Ladungen steigern sich bei zunehmender Höhe sehr beträchtlich.[1])

Zur näheren Untersuchung diente der Zylinderkondensator. Die Ergebnisse stimmen gut mit den Angaben des Wattefilters überein (Fig. 13). Durch Addition der positiven und der negativen Kurve erhält man die punktierte Gerade, die bei 4 cm Quecksilberhöhe die Abszisse schneidet. Man findet also auch mit dem Zylinderkondensator die Umkehr der Gesamtladung. Bei geringerer Quecksilberhöhe sind vorwiegend positive Träger vorhanden, mit zunehmender Höhe wächst die Menge beider Trägerarten, jedoch die der negativen viel stärker. Das Maximum positiver Trägerbildung, das bei einigen der mit dem Wattefilter aufgenommenen Kurven auftrat, konnte mit dem Zylinderkondensator nicht wiedergefunden werden.

29. Bei geringerer Höhe des Quecksilbers ergibt sich weiterhin eine Umkehr des Ladungssinnes mit wachsender Gasgeschwindigkeit (Fig. 14a). Bei größerer Gasgeschwindig-

1) Die Herren Coehn und Duhme (a. a. O.) fanden ebenfalls eine solche Ladungsumkehr, wenn der Abstand Düse-Hg-Oberfläche bei 12 mm Druck größer als 5 mm wurde. Die Erscheinung trat nur auf, wenn die Düse aus durchbohrtem Pt-Blech bestand, das auf ein Glasrohr aufgeschmolzen war, an massiven Ni-Düsen blieb sie aus. Die Umkehr wird daher gedeutet als Folge der Berührungselektrizität Hg-Glas bei größeren Blasen, die nicht mehr allein auf dem Pt-Blech aufsitzen, sondern auch das Glasrohr umfassen. Diese Deutung trifft für die hier beschriebenen Versuche nicht zu, da die Düse nur aus Glas besteht. Über eine neue Deutung vgl. (41).

keit wird positive Ladung bevorzugt. Bei 4 cm Hg-Säule dagegen sind stets überwiegend negative Träger vorhanden. Der Zylinderkondensator gibt den entsprechenden Befund (Fig. 14b). Bei geringer Quecksilberhöhe wachsen die positiven Ladungen stark mit der Gasgeschwindigkeit, die negativen dagegen kaum. Bei größeren Höhen ist es umgekehrt: die negativen wachsen stärker als die positiven.

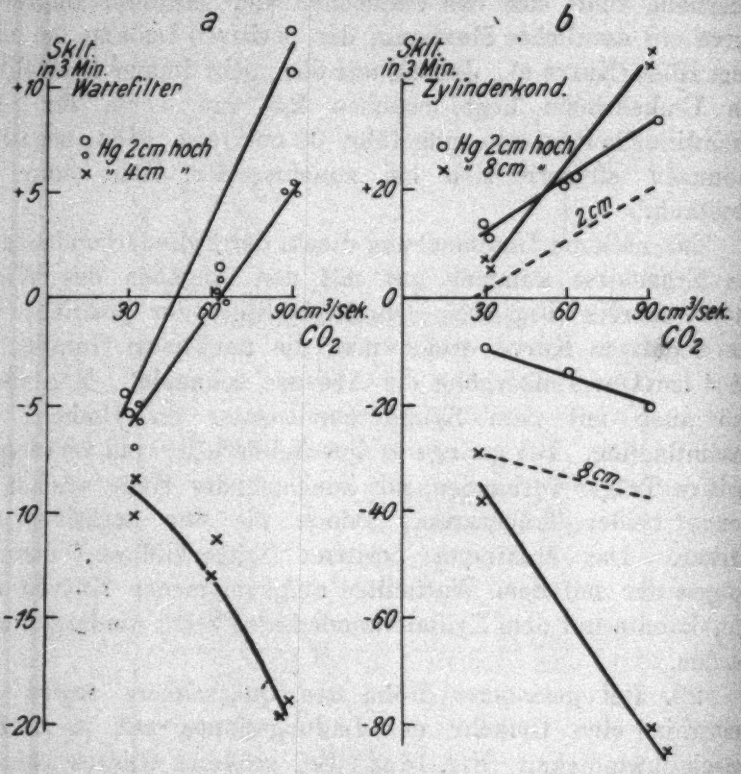


Fig. 14

Über die Deutung der Ladungsumkehr durch die Dauer der Gasberührung vgl. (41).

30. Ein Unterschied für die verschiedenen benutzten Gase ergab sich auch beim Sprudeln nicht.

Daß sowohl die positiven wie die negativen Träger aus Quecksilber bestehen dürften, folgt aus Kühlversuchen, die in gleicher Weise wie beim Sprüher (13—15) ausgeführt wurden.

III. Trägerbildung beim fallenden Strahl[1])

31. Versuchsanordnung (Fig. 15): Ein Glasrohr von 50 cm Länge und 4 cm Weite verengt sich unten zu einem Abflußrohre *c*. *b* führt zum Meßkondensator. Ein Glasring *f* sitzt innerhalb des Rohres *R* auf der Verengung auf und trägt einen oben abgeschrägten Eisenblock *e*. Dieser dient als Auffangfläche für den Quecksilberstrahl. Das Quecksilber hat genügend Platz, um zwischen dem Block und der Glaswand nach *c* abfließen zu können. Ein Überlaufgefäß *d* besorgt den Luftabschluß.

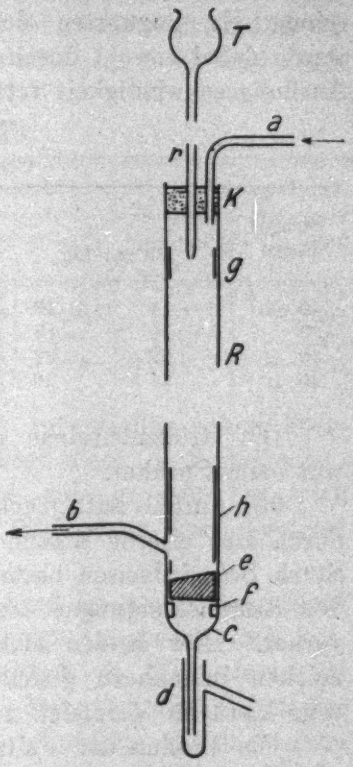


Fig. 15

Zur Erzeugung des Strahles dient das Trichterrohr *T*, *r* von 40 cm Länge, das zu einer Spitze von $^1/_2$ mm Öffnung ausgezogen ist. Der Kork *K* schließt das Fallrohr *R* ab, er hat außer für das Trichterrohr noch eine Durchbohrung für das Luftzuführungsrohr *a*. Bei *g* und *h* sind Eisenzylinder angebracht. Alle Metallteile sind gewöhnlich geerdet.

32. Auffall auf Eisen: Auch bei reinstem Hg fanden sich in allen benutzten Gasen (Luft, Hg_2 und CO_2) stets positive und negative Träger. Die Mengen sind wie beim Sprudeln bedeutend geringer als beim Zerstäuber. In den meisten Fällen war gleichviel positive und negative Ladung vorhanden, mitunter, vor allem bei Luft, überwog das positive

1) Hier wurde von den Versuchen Hrn. A. Beckers (a. a. O.) ausgegangen. Die neue Anordnung unterschied sich dabei hauptsächlich durch die Verwendung von Glas für die Begrenzung des Fallraumes und für das Ausflußrohr, wodurch eine bessere Reinigung des Apparates möglich war, ohne das sonst befürchtete Übelstände merklich geworden wären.

Vorzeichen bis um das dreifache. Die Empfindlichkeit auf Verunreinigungen des Hg ist außerordentlich hoch, denn Quecksilber, das im Sprüher positive und negative Träger im Verhältnis von 10:1 gibt, zeigt als Strahl schon überwiegend negative Träger.

Mit wachsender Fallzeit verschob sich das Verhältnis bei reinem Hg zugunsten der negativen Träger. Die Fallzeit wurde dabei sowohl durch die Strahllänge als auch durch die Ausflußgeschwindigkeit verändert (Tab. 9).

Tabelle 9

CO_2, 120 cm³/sec

Strahllänge	Druck 25 cm Hg		100 cm Hg		200 cm Hg	
10 cm	+ 14	− 10	+ 35	− 21	+ 41	− 20
20 „	18	17	37	27	43	33
30 „	22	22	40	32	47	45
40 „	31	26	43	36	46	48

Die Größenbereiche der Träger sind etwa die gleichen wie beim Sprüher.

33. Auffall auf Quecksilber: Der Eisenblock wurde dazu durch eine eiserne Wanne ersetzt, die aus einem ausgedrehten Stück Schmiedeeisen bestand und mit Quecksilber gefüllt war. Die Eisenbekleidungen des Fallrohres waren die gleichen wie vorher. Hier fanden sich bei allen Gasen stets beide Vorzeichen in nahezu gleicher Menge. Die Wirkung war nur sehr klein im Vergleich zu der des Zerstäubers.

Ein Einfluß der Fallzeit war nicht feststellbar.

Über die Schlüsse, die aus diesen nur orientierenden Versuchen gezogen werden, vgl. Teil V.

IV. Amalgame.

34. Sprüheffekt: Am geeignetsten erwies sich auch hier der Zerstäuber. Als Metallzusätze wurden Zn, Sn und Au verwendet. Zn und Sn sind beide stark elektropositiv gegenüber dem Hg, während Au ein wenig elektronegativer ist. Versuche mit Alkalimetallen wurden wegen zu großer Oxydierbarkeit bald wieder aufgegeben. Die Amalgame waren durch Auflösen bekannter Metallmengen hergestellt. Als Gas wurde

meist reine trockene Saugluft verwendet, die am besten konstante Werte gab. Die Beobachtung der Ladungen geschah in bisheriger Weise mit dem Zylinderkondensator.

Schon unmeßbar kleine Mengen von Zn und Sn bedingen negative Träger. Taucht man z. B. in 250 g reinstes Hg, das bei 312 Skalenteilen positiver Ladung nur 2,5 Skalenteile negativen Ausschlag gibt, eine Sekunde lang eine verzinnte Stecknadel 3 mm tief ein, so steigt derselbe auf 4—5 Skalenteile (Tab. 10).

Tabelle 10.

Zn-Amalgam			Sn-Amalgam			Au-Amalgam		
Reines Hg	+312	− 2,5	Reines Hg	+287	− 2,4	Reines Hg	+306	−1,9
Stecknadel	318	4,8						
$\sim 10^{-11}$ Zn	307	9,3	10^{-9} Sn	280	7,6	10^{-8} Au	304	2,1
$3 \cdot 10^{-9}$ „	337	72,5	$5 \cdot 10^{-7}$ „	256	29,5	10^{-7} „	307	2,0
$2 \cdot 10^{-8}$ „	286	307	$1 \cdot 10^{-6}$ „	268	138	10^{-6} „	301	2,1
$1 \cdot 10^{-7}$ „	257	405	$5 \cdot 10^{-6}$ „	203	223	$2 \cdot 10^{-6}$ „	301	2,7

Bereits $2 \cdot 10^{-8}$ Teile Zn-Gehalt verursachen schon überwiegend negative Träger. Bei Sn liegt diese „Umkehrkonzentration bei $4 \cdot 10^{-6}$. Goldamalgam gab in den benutzten Konzentrationen keine wesentliche Steigerung der negativen Ladungen.

35. Beim Zerstäuben der Zn- und Sn-Amalgame nimmt die Menge der negativen Träger infolge Oxydation und Ausscheidung des Fremdmetalles allmählich ab. Das macht die Bestimmung der Trägergrößen mit dem Zylinderkondensator durch vollständige Sättigungskurven schwierig. Um doch einen Anhaltspunkt für die Trägergrößen und ihre zeitlichen Änderungen zu bekommen, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Das Sprühgefäß wurde zuerst mit reinem Quecksilber gefüllt und, nachdem an ihm einige Messungen gemacht waren, das Amalgam durch Einbringen des Fremdmetalles im Sprüher selbst hergestellt, Sn-Amalgam z. B. durch Einbringen eines Stückchens Stanniol. Das Fremdmetall schwamm zunächst auf dem Quecksilber, löste sich allmählich und das sich bildende Amalgam wurde dann durch das Sprühen selbst im übrigen Quecksilber verteilt. Auf diese Weise konnte möglichst frisches Amalgam untersucht werden.

Während der Vermischung nehmen die positiven und negativen Ausschläge stark zu, so daß eine gut meßbare Wirkung schon nach 10 Sekunden vorhanden ist. Einige Minuten nach dem Zusatz des Fremdmetalles wird ein Maximum erreicht. Es hat sich in dieser Zeit das Amalgam gleichmäßig verteilt. Die dann beginnende Abnahme der Wirkung deutet wieder auf Verlust an Fremdmetall durch Oxydation hin (vgl. 37.)

Besondere Versuche zeigten, daß 300 Volt auch bei den hier untersuchten Amalgamen genügten, um alle Träger abzufangen, wenn die Luftgeschwindigkeit 120 cm³/sec betrug. Es kommen also keine Träger von mehr als $92 \cdot 10^{-8}$ cm Radius vor. Andererseits genügten 100 Volt bei reinem Hg, um alle Träger abzufangen, die maximale Trägergröße betrug $50 \cdot 10^{-8}$ cm Radius (7).

Es wurden daher abwechselnd 100 und 300 Volt an den Zylinderkondensator angelegt und jedesmal der Elektrometerausschlag gemessen. Die einzelnen Messungen lagen gerade 1 Minute auseinander. Durch graphische Interpolation bekommt man dann den zeitlichen Gang der bei diesen Spannungen abgefangenen Trägermengen (Fig. 16).

Die Differenz der Ordinaten (Fig. 16, D_{pos} und D_{neg}) gibt ein Maß für die jeweils vorhandene Menge der Träger, die größer sind als bei reinem Quecksilber. Die Größe des Wertes bei 100 Volt allein ist ein Maß für die Menge derjenigen Träger, die die gleiche Größe haben wie bei reinem Hg. Man sieht (Fig. 16), daß nach Einbringung des Fremdmetalles zunächst viel große negative Träger entstehen. Die Zeit, in der das Maximum erreicht wird, hängt von der Gasgeschwindigkeit ab und stimmt angenähert mit der zum einmaligen Zerstäuben des ganzen Vorrats nötigen überein. Dann fallen beide Kurven langsam ab. Die positive erreicht nach etwa 15—30 Minuten wieder die Abszisse, d. h. die positiven Träger sind wieder so klein geworden wie bei reinem Quecksilber, nur ihre Menge ist noch gesteigert. Die negative Differenzkurve fällt langsamer ab und erreicht selbst nach einstündigem Sprühen noch nicht wieder die Abszisse. Durch Vergleich mit den anderen Kurven sieht man, daß noch nach 30 Minuten viele negative Träger vorhanden sind.

Untersucht wurden auf diese Weise Zn-Amalgame mit Konzentrationen von 10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-6}$ und Sn-Amalgame von $2 \cdot 10^{-8}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$. Bei den genannten Höchstkonzentrationen begann die Hautbildung, und die Wirksamkeit war wesentlich herabgesetzt. Zwischen den genannten Konzentrationen liegt jedesmal eine solche mit größter Wirkung.

Die Versuche ergeben also folgendes Bild: Sobald das zugesetzte Fremdmetall gelöst und gleichmäßig verteilt ist,

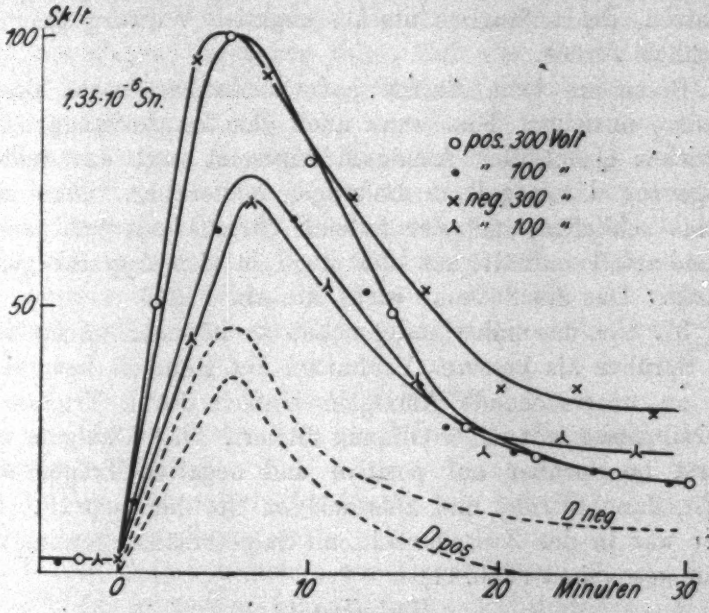


Fig. 16

treten große positive und negative Träger in großen Mengen auf. Die negativen übertreffen bei hinreichender Anfangskonzentration stets die positiven an Zahl. Das Amalgam oxydiert sich schnell und die Gesamtträgerausbeute nimmt wieder ab. Die Konzentration des Amalgams sinkt ebenfalls, die positiven großen Träger verschwinden nach einiger Zeit wieder. Ebenso werden auch die negativen Träger weniger und kleiner, sie übertreffen aber an Zahl und an Größe die positiven noch lange Zeit.

36. Strahleffekt: Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Strahlversuchen mit reinem Hg (31). Zn- und

Sn-Amalgame gaben beim Auffall auf Eisen und auf Quecksilber auch in den geringsten meßbaren Konzentrationen in Luft, H_2 und CO_2 überwiegend negative Träger. Die erzeugte Menge war nur gering, und die einzelnen Beobachtungswerte waren starken Schwankungen unterworfen.

Ein erkennbarer Unterschied für verschiedene Gase ergab sich nicht. Am gleichmäßigsten wirksam war reine Saugluft, obwohl ihr Sauerstoffgehalt zu rascher Oxydation führte. Man konnte deshalb dasselbe Amalgam nur für wenige Fallversuche benutzen, die anfänglich starke, negative Wirkung ging bald erheblich zurück.

Besonders beim Auffall auf Quecksilber waren die Ergebnisse unsicher. Erst wenn auch dem im Auffanggefäß befindlichen Quecksilber Amalgam zugesetzt war, war deutliche Steigerung der negativen Ladungen bemerkbar. Man mußte daraus schließen, daß der fallende Strahl bedeutend weniger Fremdmetall enthält, als der oben in den Apparat gefüllte Vorrat. Das Ausflußrohr wirkt wie ein Filter.

37. Um das näher untersuchen zu können, wurde wieder der Sprüher als besseres Prüfmittel auf Reinheit benutzt und das zu untersuchende Amalgam einfach durch Trichter aus Schreibpapier mit feiner Öffnung filtriert. Das Amalgam wurde zuerst im Sprüher auf positive und negative Träger untersucht, dann filtriert und abermals im Sprüher geprüft. Letzterer war in der Zwischenzeit mit Salpetersäure gereinigt und dann getrocknet (Tab. 11).

Tabelle 11.

	frisch		1 × filtriert		2 × filtriert		3 × filtriert	
Hg rein . . .	+290	−2,0						
Amalgam:								
10^{-9} Zn	510	405	+360	−18,4	+355	−6,0	+390	−3,6
10^{-7} Zn	350	106	340	73	360	6,2		
10^{-5} Zn	205	346	190	310	150	201	204	121

Es läßt sich also durch einfache Filtration eine weitgehende Entfernung des gelösten Zinks erreichen, sie ist bei geringeren Konzentrationen des Amalgams am schnellsten und vollständigsten durchzuführen.

Diese Ausscheidung des Zn ist wohl auf Oxydation an der Oberfläche zurückzuführen. Das Zn ist einatomig im Queck-

silber gelöst, infolgedessen sind die Zn-Atome, die zur Oberfläche gelangen, der Oxydation durch den Luftsauerstoff sehr zugänglich. Die sich bildende Oxydschicht schirmt schließlich weitere Zn-Ausscheidung ab, so daß nur geringe zugesetzte Mengen schnell entfernt werden.

Zinkoxyd auf der Quecksilberoberfläche erzeugt beim Sprühen keine negativen Träger. Bestreut man das Quecksilber im Sprühgefäß mit weißem, feinem Oxydpulver, so werden die negativen Ausschläge dadurch nicht vergrößert. Auch die Größen der Träger bleiben unverändert.

Aus diesen Versuchen folgt, daß der Strahl mit Amalgamen bei Anwesenheit von Sauerstoff zur näheren Untersuchung ungeeignet ist, denn der Strahl hat dann gar nicht die Konzentration, die der zugesetzten Metallmenge entspricht. Die benutzten anderen Gase waren bei der erforderlichen Strömungsgeschwindigkeit nicht genügend rein, und die Amalgame hätten dann ohne Luftzutritt hergestellt werden müssen, um bessere Ergebnisse zu bieten. Für die zu ziehenden Schlüsse genügen jedoch diese orientierenden Versuche.

V. Die Doppelschicht

38. Die Versuche des Abschnittes I bringen als Hauptergebnisse (26):

1. Der influenzfreie Zerstäuber gibt bei reinem, gasfreiem Hg nur positive Träger (4).

2. Die Träger bestehen aus Quecksilber.

Für das letztere sprechen folgende Beobachtungen: a) spektroskopischer Nachweis, daß ein Teil der Träger aus Hg besteht (9); b) keine Gruppen von Trägergrößen, also bestehen wohl auch die übrigen aus Hg (7, 10); c) nur große Träger von $30—150 \cdot 10^{-8}$ cm Radius (7, 8); d) von Gasträgern abweichendes Verhalten der Hg-Träger im Kühlrohr (12, 15); e) kein wesentlicher Gaseinfluß.

Die Oberschicht des Quecksilbers, die beim Zerstäuben abgerissen wird, ist also positiv geladen. Da der Abreißprozeß sehr schnell vor sich geht, hat das berührende Gas keine Zeit zur Veränderung der Oberfläche. Man beobachtet daher in den abgerissenen positiven Trägern die frisch gebildete Hg-Oberfläche in gasfreiem Zustand. Es zeigt sich dabei keine

Elektronenatmosphäre, sondern sogar eine Elektronenarmut in der Oberschicht. Dies wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß der durch die Molekularkräfte entstehende innere Druck in der äußersten Molekülschicht nur gering ist. Dies bedingt eine geringe Nähewirkung.[1]) Es werden also weniger Elektronen ausgelöst als im Innern.

Die wenig elektropositive Stellung des Quecksilbers wirkt ebenfalls mit.

Das Fehlen einer Elektronenatmosphäre läßt weiterhin sogar vermuten, daß Elektronen durch Nähewirkung nur auf der Stoßseite der Moleküle ausgelöst werden, und daß dieselben in der Grenzschicht, in der sich die Molekularkräfte in ihren zeitlichen Mittelwerten nicht aufheben, unter Einwirkung dieses asymmetrischen Kräftefeldes stets nach dem Innern des Metalles gehen und dadurch auch verhindert werden, aus dem Innern, wo ihre Anwesenheit wegen der metallischen Leitfähigkeit des Qecksilbers wohl unzweifelhaft ist, herauszutreten.

Die Dicke der elektronenarmen Schicht wird ein gewisser Bruchteil des Radius der Wirkungssphäre sein, da in diesem Abstand von der Oberfläche bereits nahezu voller Druck herrscht. Aus den maximalen Trägergrößen (7) ergibt sich ein angenäherter Wert dafür. Man findet so $100—200 \cdot 10^{-8}$ cm. Die erste Zahl ist den Messungen am Zerstäuber bei 120 cm^3/sec Luftgeschwindigkeit entnommen, die zweite bei 150 cm^3/sec. Ob die Zunahme der Trägergrößen ausschließlich auf veränderten Abreißbedingungen beruht, ist aus den Versuchen nicht zu ersehen.

Die Beobachtung, daß Reibung von Gas an festem Metall keine Ladung ergibt, spricht dafür, daß auch bei diesen Metallen keine einer Elektronenatmosphäre entsprechende Doppelschicht vorhanden ist. Denn es ist anzunehmen, daß eine äußere, negative Gasbelegung durch tangentiale Kräfte abtrennbar wäre.

Wie lange die positive, von Elektronen freie Außenschicht einer neugebildeten Quecksilberoberfläche im Vakuum bestehen bleibt, wird hier nicht entschieden. Immerhin legen die experimentellen Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlüsse die Vermutung nahe, daß die mehrfach experimentell fest-

1) Erst bei Glühtemperatur wird die Nähewirkung in der Oberfläche so groß, daß Elektronen befreit werden können. Vgl. A. Becker, Ann. d. Phys. 75. S. 781. 1924.

gestellte Elektronenatmosphäre an Metallen[1]) mindestens teilweise durch die Versuchsanordnung entstanden sein könnte, entweder durch die zu ihrem Nachweis angelegten hohen Feldstärken, oder durch die Hinzufügung nach außen gerichteter Molekularkräfte mittels der sehr dicht herangebrachten Gegenelektrode. (Die z. B. von Hrn. Hoffmann angelegten Feldstärken von 10^6 Volt/cm sind etwa von der gleichen Größenordnung wie die bei Wasser in der Doppelschicht selbst bestehende Feldstärke.[2]) Über die Größe der Feldstärke in den Doppelschichten der Metalle ist noch nichts bekannt.)

39. Nach hinreichend langer Berührung des Quecksilbers mit dem zerstäubenden Gas treten negative Träger in großen Mengen auf, während die Zahl der positiven Träger abnimmt (17, 18, 19). Die Zahl der Elektronen in der Oberschicht ist also vermehrt. Zur Deutung kann man annehmen, daß nun auch in der äußersten Molekularschicht gute Nähewirkung besteht (Elektronenatmosphäre), oder daß die freien Elektronen nicht mehr alle in das Innere gezogen werden.

Wenn das Quecksilber im Vakuum in das Sprühgefäß eindestilliert war, und plötzlich zugelassenes Gas die erste Zerstäubung bewirkte, war immer eine außerordentlich starke, rein postive Trägerbildung zu beobachten (19). Die kurze Berührungszeit an der Sprühstelle ist also ohne merklichen Einfluß. Man erhält Träger aus einer Hg-Oberschicht, wie sie im Vakuum bestanden hätte. Dies erklärt auch die gleiche Wirkung verschiedener Gase an vorher gasfreiem Hg.

Die gleiche Wirkung verschiedener Gase nach längerer Gasberührung (16) deutet darauf hin, daß dann alle Gase die negativen Ladungen nahezu gleich gut begünstigen.

Der fördernde Einfluß der Gase auf die Elektronenabgabe der Metalle ist zuerst bei lichtelektrischen Erscheinungen erkannt worden.[3]) Auch die Sekundärstrahlung an gasfreien Metallen ist geringer als bei Gasgehalt.[4])

1) Vgl. Anm. 1, S. 140.

2) P. Lenard, Problem. kompl. Mol. III. S. 6 u. 13. (Der Exponent muß dort + 5 heißen.)

3) W. Hallwachs, Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 8. S. 449, 1906; 14. S. 634. 1912.

4) Vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen S. XIV u. XV. Heidelberg 1925.

Die Oberflächenspannung des Quecksilbers ist von der Anwesenheit eines Gases abhängig, sie steigt nach erster Berührung an und fällt dann allmählich wieder ab.[1]) Dies zeigt das Stattfinden von Gasadsorption unmittelbar an.

40. Dem Sprudel- und Strahleffekt ist das Auftreten von Trägern beiderlei Vorzeichens gemeinsam, was nach (39) durch den Gasgehalt der wirksamen Doppelschichten zu deuten wäre.

Wir haben beim Sprudeln zwei Fälle einer Umkehr des überwiegenden Vorzeichens: erstens durch Änderung der Quecksilberhöhe (28) und zweitens durch Änderung der Gasgeschwindigkeit (29). In beiden Fällen ändert sich die Berührungszeit der Gasblasen mit dem Hg. Diese Zeit ist kurz bei geringer Tiefe und bei großer Gasgeschwindigkeit, beidemal überwiegt das positive Vorzeichen. Bei langsamem Gasstrom oder bei hoher Quecksilbersäule überwiegt das negative Zeichen.

Der Strahleffekt gleicht ebenfalls zunächst einer Zerstäuberwirkung an gealterter Oberfläche mit negativen Ladungen. Dabei wird aber die Oberfläche erneuert und gleich wieder zerstäubt, letzteres gibt nur positive Träger. Außerdem wird die Oberfläche des Hindernisses ebenfalls eine Doppelschicht besitzen, die ihrerseits in zunächst noch unbekannter Weise die Trägerbildung beeinflußt.

Die Versuchsergebnisse sind daher beim Strahl recht mannigfaltig. Beim Strahl auf Eisen (32) überwiegt das positive Zeichen. Auf der festen Auffallfläche tritt die Zerstäuberwirkung besonders hervor. Größere Strahlgeschwindigkeit steigert ebenfalls diesen Effekt. Beim Fall auf Hg (33) sind nahezu gleichviel positive und negative Träger vorhanden. Der Aufprall ist nicht so heftig, es wird hauptsächlich nur die gealterte Oberschicht zerrissen. Der Vorgang ist jedoch durch eine Art Sprudelwirkung verwickelt, indem Gasblasen durch die Tropfen in das Innere der Quecksilberwanne gebracht werden, die wieder aufsteigen. Außerdem ist die Wegführung der gebildeten Träger durch die Wellen- und Blasenbildung in so unübersichtlicher Weise gestört, daß die schließlich gemessene Trägermenge wohl keinen sicheren Schluß auf die Doppelschicht erlaubt.

1) I. Stöckle, Wied. Ann. 66. S. 499. 1898; G. Meyer, Wied. Ann. 66. S. 523. 1898.

41. Trotz seiner verwickelten Art gestattet auch der Strahleffekt zusammen mit den beiden anderen wirksamen Vorgängen eine rohe Abschätzung der Ausbildungszeit des Gaseinflusses.

Beim Sprüher ist die Zeit für die Gaswirkung auf die zu zerreißende Oberfläche am kürzesten. Aus erzeugter Tröpfchengröße, Querschnitt der Sprühfläche und pro Sekunde zerstäubter Flüssigkeitsmenge findet man sie zwischen 10^{-3} und 10^{-7} sec. In solch außerordentlich kurzer Zeit wirkt das Gas noch nicht merklich auf die Doppelschicht ein.

Beim Sprudel- und Strahleffekt bleiben die Doppelschichten vor ihrer Zerreißung längere Zeit bestehen. Das absorbierte Gas begünstigt dann die Bildung negativer Träger.

Berechnet man beim Sprudeleffekt die Lebensdauer einer Blase (aus Blasengröße und durchsprudelndem Gasvolumen) für den Fall, daß gleichviel positive und negative Träger auftreten (28, 29), so ergibt sich das Alter derjenigen Oberflächen, die gleichviel positive und negative Ladungen enthalten, zu $5 \cdot 10^{-2}$ bis 10^{-3} sec.

Ähnliche Zeiten findet man beim Strahl, wenn man die Fallzeiten der Tropfen aus Ausflußgeschwindigkeit und Fallgesetzen berechnet. Während des Fallens wirkt das umgebende Gas auf die Oberfläche der Tropfen. Beim Zerstäuben am Hindernis treten dann stets negative Träger auf und zwar in nahezu gleicher Menge, wie die positiven. Bemerkenswert ist vor allem die Tatsache, daß mit abnehmender Fallzeit die positiven Träger zahlreicher werden. Man findet beim Strahl eine Zeit von der Größenordnung 10^{-2} sec für die Ausbildung gleichviel positiver und negativer Belegungen in der Oberschicht.

Zusammenfassend ergibt sich also: In der im gasfreien Zustand nur positiven Oberschicht des Quecksilbers treten bei Berührung mit Gas nach etwa 10^{-2} Sek. so viel negative Träger auf, daß ihre Zahl derjenigen der positiven gleichkommt.

42. Das Auftreten negativer Träger an Glas und Eisen (22, 23) ist ebenfalls durch das Alter der auftreffenden Quecksilberspritzer erklärbar. Der Unterschied in der Wirkungsweise von Glas und Eisen deutet außerdem auf das Bestehen einer entsprechenden, an der Oberfläche dieser Stoffe sitzenden Doppelschicht hin, die dabei zerrissen wird. Die Bevorzugung

negativer Ladungen bei Eisen steht in Übereinstimmung mit seiner Stellung in der Spannungsreihe im Vergleich zu Quecksilber. Auf solche, an festen Oberflächen auftretende Doppelschichten hat bereits Hr. Lenard hingewiesen.[1])

43. Die Begünstigung negativer Träger durch die am Sprüher untersuchten Amalgame (34—37) geht parallel der Stellung ihrer Fremdmetalle in der Spannungsreihe, die ja ein Maß ist für ihre Fähigkeit, Elektronen abzugeben. Während die adsorbierten Gase wohl nur die Elektronenabgabe aus den Quecksilberatomen begünstigen, geben die im Amalgam anwesenden elektropositiven Metalle, besonders also hier Zink, selbst leicht Elektronen her.

Während bei reinem Hg und 120 cm^3/sec Luftstrom die maximale Trägergröße etwa $50 \cdot 10^{-8}$ cm Radius ist (7), wächst sie an frischen Zn-Amalgamen auf das Doppelte (35). Die großen negativen Träger dürften ebenfalls aus Quecksilber bzw. Amalgam bestehen.

Das gleichzeitige Auftreten großer positiver Träger läßt vermuten, daß der ganze, durch das elektropositive Fremdmetall erleichterte Elektronenbefreiungsvorgang nunmehr in einer doppelt so dicken Schicht vor sich geht. Es fänden sich also jetzt in einer etwa $200 \cdot 10^{-8}$ cm dicken Schicht durch Nähewirkung entstandene positive und negative Komplexe vor. Die gleiche Größe beider Trägerarten wäre verständlich durch die Annahme, daß keine übereinanderliegende Doppelschicht vorhanden ist, sondern daß beide Ladungen hauptsächlich nebeneinander liegen. (Das Auftreten mehrfach geladener Träger ist hierbei wegen der großen Abstände der Ladungen ebenso unwahrscheinlich wie bei der Annahme übereinander liegender Doppelschichten.) Man könnte dabei annehmen, daß die in der Grenzschicht befreiten Elektronen jetzt nicht mehr so stark in das Innere gezogen werden. Das baldige Verschwinden der großen positiven Träger bleibt allerdings noch unverständlich.

44. Die Ergebnisse der hier durchgeführten vergleichenden Untersuchung aller drei Trägerbildungsvorgänge (Zerstäuben, Sprudeln, Strahl) führen auch zu neuer Deutung der in der

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 47. S. 463. 1915.

Einleitung genannten Arbeiten über Trägerbildung bei Quecksilber, wobei sich kein Widerspruch ergibt.

Hr. Becker[1]) findet beim Strahl in Übereinstimmung mit Vorliegendem (32, 33) stets beide Vorzeichen. Da die Vorzeichenverhältnisse nach unseren Versuchen sehr vom Alter (Gasgehalt) des Quecksilbers, sowie von der jeweiligen Art des Abreißvorganges abhängen, erscheinen die besonderen Beobachtungen, vornehmlich über den Gaseinfluß (vgl. die Einleitung) nicht unverständlich.

Die Herren Coehn und Duhme[2]) fanden beim Sprudeln die Gesamtladung des Gases stets positiv. Ob auch negative Träger dabei waren, kann man aus den Versuchen nicht ersehen. In gewissen Fällen kehrte sich das Vorzeichen um (vgl. Anm. zu 28). Dies ist wohl ebenso wie die stets beobachtete zeitliche Abnahme der Wirkung durch die zunehmende Gasbeladung und Entstehung negativer Ladung, entsprechend unseren Ergebnissen (17, 19, 39), zu erklären.

Im übrigen sind alle beobachteten Erscheinungen in guter Übereinstimmung mit den von Hrn. Lenard auf Grund von Hrn. A. Beckers Beobachtungen an Quecksilber[3]) entwickelten Vorstellungen[4]), wonach die Elektrizitätsentwicklung an Quecksilber im Abreißen schon vorher elektrisch geladener Hg-Molekülkomplexe aus der Oberfläche besteht.

Zusammenfassung

1. Reines, gasfreies Quecksilber gibt beim Zerstäuben nur positive Träger (4).

2. Die Träger bestehen aus Quecksilber, was aus Spektralbeobachtungen (9, 10) und ihrem eigentümlichen Verhalten in der Kälte (11—15) geschlossen wird.

3. Quecksilber, das mit Gas in Berührung war, gibt auch negative Träger (17, 19). Die dazu nötige Berührungszeit beträgt etwa 10^{-2} sec (41).

4. Alle Gase verhielten sich dabei, soweit sie untersucht werden konnten, gleich (16).

---

1) a. a. O.
2) a. a. O.
3) A. Becker, a. a. O. 1909 u. 1910.
4) P. Lenard, a. a. O. 1914 u. 1915.

5. Unedle Metallspuren bedingen ebenfalls negative Träger (34). Es ergibt sich daraus eine empfindliche Prüfmöglichkeit auf Reinheit des Quecksilbers (5).

Daraus werden folgende Schlüsse gezogen:

1. Reines Quecksilber hat im gasfreien Zustand eine positive Oberschicht (38). Eine merkliche Elektronenatmosphäre besteht nicht (38).

2. Zur Erklärung wird angenommen, daß in der äußersten Molekülschicht nur geringe Nähewirkung vorhanden ist, entsprechend dem dort geringen inneren Druck der Molekularkräfte. Außerdem ist anzunehmen, daß freie Elektronen durch die Molekularkräfte stets nach dem Innern gezogen werden (38).

3. Die Dicke der elektronenarmen Schicht ergibt sich zu 100 bis $200 \cdot 10^{-8}$ cm. Dies wird ungefähr dem Radius der Wirkungsphäre bei Quecksilber entsprechen (38).

4. Adsorbierte Gase fördern die Elektronenabgabe der Quecksilbermoleküle, so daß die Oberfläche dann auch negative Ladungen enthält (39).

5. Unedle, in Quecksilber gelöste Metalle geben entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe leichter Elektronen her als das reine Quecksilber, wodurch ebenfalls negative Ladungen in der Oberfläche entstehen (43).

Vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Hrn. Geheimrat Prof. Lenard und Hrn. Prof. A. Becker ausgeführt. Für die vielen Ratschläge möchte ich ihnen auch hier den herzlichsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 18. März 1926)

3. *Berichtigung zu meiner letzten Notiz*[1]; *von Otto Blüh*

In einer kurzen Mitteilung habe ich unlängst zu zeigen geglaubt, daß sich die Ergebnisse einer früheren Publikation[2]) sehr gut theoretisch deuten lassen. Unterdessen hat mir Hr. Prof. König-Gießen freundlicherweise mitgeteilt, daß beim Ansatz und der Durchführung der Berechnung Fehler unterlaufen sind, und daß richtig $H\nu = C/(1+\alpha\sqrt{\nu})$ und nicht $C\cdot(1+\alpha\sqrt{\nu})$ resultiert. — Es wäre dann der Ausdruck $\frac{H_2\nu_2}{H_1\nu_1} = \frac{(1+\alpha\sqrt{\nu_1})}{(1+\alpha\sqrt{\nu_2})} < 1$, während er sich experimentell als > 1 ergibt. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wird voraussichtlich, wie schon in der ersten Publikation[2]) angedeutet, darin ihre Erklärung finden müssen, daß bei dem Mitschwingen der Kolloidpartikel im Wechselfeld eine Gleitung stattfindet, welche um so größer sein wird, je größer die Wechselzahl ist.

Prag, 3. Mai 1926.

1) O. Blüh, Ann. d. Phys. 79. S. 143. 1926.
2) O. Blüh, Ann. d. Phys. 78. S. 177. 1925.

4. *Ein neues Meßprinzip zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstante gut leitender Substanzen; von H. Zahn*

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen, speziell von Elektrolytlösungen, sind bisher im wesentlichen Resonanzmethoden angewandt worden. Außer diesen ist zu nennen das prinzipiell einfachste und einwandfreieste Verfahren in der Brücke nach Nernst; doch läßt dieses auch in den neueren Gestaltungen die Verwendung sehr hoher Frequenzen bisher noch nicht zu und ist daher nur für die Untersuchung von Substanzen von verhältnismäßig kleinem Leitvermögen brauchbar. Ferner ist zu erwähnen die mehrfach benutzte Methode der Kraftwirkungen, für die in neuerer Zeit eine theoretisch elegante Ausführungsart von Fürth[1]) angegeben worden ist; ein einwandfreier Nachweis ihrer experimentellen Brauchkarkeit ist bisher jedoch noch nicht erbracht. Die genannten Verfahren erlauben es jedenfalls vorläufig noch nicht, Substanzen eines Leitvermögens, wie es konzentriertere Elektrolytleitungen besitzen, auch nur qualitativ zu untersuchen. Dieses letztere leistet zwar eine von mir[2]) benutzte Methode, bei der die Beugung elektrischer Wellen an dielektrischen Zylindern Verwendung findet; es erscheint jedoch ziemlich aussichtslos, auf diesem Wege zu quantitativen Ergebnissen zu gelangen.

Von einer Besprechung der bisher zu Meßzwecken verwendeten Methoden mit Berücksichtigung ihrer Vor- und Nachteile soll hier Abstand genommen werden, da dieser Gegenstand neuerdings von Walden und Ulich bzw. Walden, Ulich und Werner[3]) ausführlich diskutiert worden ist. Da-

1) R. Fürth, Ztschr. f. Phys. 22. S. 98. 1924 u. Phys. Ztschr. 25. S. 676. 1924.

2) H. Zahn, Ztschr. f. Phys. 31. S. 362. 1925.

3) P. Walden u. H. Ulich, Ztschr. f. phys. Chem. 110. S. 43. 1924 u. P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, ebenda 115. S. 177. 1925 u. 116. S. 261. 1925.

gegen soll ein prinzipieller Vergleich gezogen werden zwischen der Leistungsfähigkeit der Resonanzmethode als derjenigen, die bisher die weitestgehenden Resultate geliefert hat und einer neuen, die ich als Methode der Dekrementmessung bezeichnen will und zwar im Hinblick auf ihre Eignung zur speziellen Untersuchung gut leitender Substanzen. Dabei soll der Begriff der Resonanzmethode weitgezogen werden, so daß sie auch die Wellenlängen- und die als zweite Drudesche bezeichnete Methode mit einbegreift, während z. B. Walden und Ulich[1]) sie auf den Fall quasistationärer Strömung beschränken. Allerdings will auch ich in der nachstehenden Betrachtung der besseren Durchsichtigkeit halber nur den quasistationären Fall behandeln; die sich dabei ergebenden Schlußfolgerungen beanspruchen aber weitergehende Gültigkeit.[2])

Es werde betrachtet: ein schwingungsfähiges System, bestehend aus lokalisierter Kapazität C, Induktivität L, Ohmschem Widerstande R; das zu untersuchende Dielektrikum der Dielektrizitätskonstante ε und der Leitfähigkeit σ erfülle und umgebe den Kondensator, so daß diesem ein Widerstand W parallel geschaltet sei. Wie schon Mizuno[3]) gezeigt hat, kann man für ein derartiges System die Eigenperiode τ und das Dekrement $\mathfrak{d}$ in der üblichen Form hinschreiben

$$(1) \qquad \tau = 2\pi\sqrt{\frac{4L^2C'^2}{4LC' - R'^2C'^2}} \quad \text{bzw.} \quad n = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC'} - \frac{R'^2}{4L^2}}$$

$$(2) \qquad \mathfrak{d} = \frac{R'}{2L}\tau$$

wobei an Stelle des Widerstandes R jetzt tritt $R' = R + \frac{L}{WC}$

der Kapazität C $\qquad C' = \frac{CW}{(W+R)}$

d. h., die Parallelschaltung von W zu C wirkt wie das Vorschalten eines Widerstandes L/WC bei gleichzeitiger Verkleinerung der Kapazität. Damit das System schwingungsfähig bleibt, muß in bekannter Weise gelten

$$(3) \qquad \frac{4L}{C'} > R'^2$$

---

1) a. a. O. S. 51.
2) Vgl. die nachfolgende Arbeit von H. Hellmann u. H. Zahn.
3) T. Mizuno, Ann. d. Phys. 4. S. 811. 1901.

Bei einem Kondensator, wie er hier vorausgesetzt wird, ist bekanntlich das Produkt $WC = 1{,}11 \cdot 10^{-13}\, \varepsilon / 4\pi\sigma$, wenn W in Ohm, C in Farad gemessen wird, also unabhängig von Größe und Form des Kondensators. Wenn das Dielektrikum einigermaßen leitet, so wird die Dämpfung der Eigenschwingungen im wesentlichen durch die Verluste im Dielektrikum bedingt sein. Besteht also der äußere Schließungskreis etwa aus dickem Kupferdraht, so wird man dessen Widerstand R unbedenklich gegen L/WC vernachlässigen können; ebenso aber wird man ohne merklichen Fehler R gegen W selbst als klein ansetzen dürfen; denn wenn der Widerstand W im Kondensator auch nur einigermaßen mit R vergleichbar wird, so wirkt der Kondensator nicht mehr als solcher und das System verliert seine Fähigkeit zu Eigenschwingungen. Nur bei sehr geringer Leitfähigkeit, wenn also W auch bei beträchtlichen Werten von C sehr groß ist, kann R mit L/WC vergleichbar werden[1]); in den hier interessierenden Fällen mäßiger und guter Leitfähigkeit des Dielektrikums kommen nur solche Anordnungen in Betracht, bei denen man unbedenklich R gegen LW/C und gleichzeitig gegen W selbst vernachlässigen darf. Dann nehmen die obigen Gleichungen (1) und (2) die Form an

$$(1') \qquad n = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi C}\sqrt{\frac{C}{L} - \frac{1}{4W^2}}$$

$$(2') \qquad \mathfrak{d} = \frac{1}{2WC}\tau = \frac{18\pi\sigma}{\varepsilon} \cdot 10^{11} \cdot \tau$$

und die Bedingung dafür, daß das System schwingungsfähig bleibt, ist

$$(3') \qquad L < 4W^2C$$

Es werde nun folgende Versuchsanordnung angenommen. Das vorstehend beschriebene System werde von einem Gene-

1) Bei den Versuchen von Walden, Ulich und Werner dürfte im allgemeinen R gegen L/WC nicht zu vernachlässigen gewesen sein. Aus ihren Angaben berechnet sich, daß der metallische Widerstand R ihres Systems bei Berücksichtigung des Skineffektes etwa 18 Proz. von L/WC betrug, wenn $W = 10000$ Ohm war, entsprechend den verhältnismäßig geringen Leitfähigkeiten der von ihnen untersuchten Lösungen. Übrigens entsprach ihre Versuchsanordnung nicht ganz der oben angenommenen, worauf an einer anderen Stelle dieser Arbeit zurückzukommen ist.

rator ungedämpfter Schwingungen gleicher Frequenz in äußerst loser Koppelung angeregt. Wird jetzt die aus einer Elektrolytlösung bestehende Kondensatorfüllung ersetzt durch eine andere gleichen Leitvermögens, aber etwas kleinerer Dielektrizitätskonstante, so ist die Resonanz gestört, kann aber durch Hinzufügen einer kleinen Kapazität wieder hergestellt werden. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen; entweder man fügt eine kleine verlustfreie Kapazität hinzu, bis wieder der frühere Betrag von C erreicht ist; dann bleibt auch das Produkt WC ungeändert, d. h. Frequenz und Dekrement sind die gleichen wie vorher. Oder aber man stimmt ab, indem man die Größe des Kondensators C, etwa durch Verringern des Plattenabstandes ändert, wodurch zugleich W verkleinert wird. Aus Gleichung (1'), die sich auch schreiben läßt:

$$(1'') \quad n = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{1}{4W^2C^2}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC} - \left(\frac{18\pi\sigma}{\varepsilon}\cdot 10^{11}\right)^2}$$

ersieht man, daß man durch Vergrößern der Kapazität zwar n wieder auf den früheren Betrag zurückführen kann, aber nicht gleichzeitig auch das Dekrement $\mathfrak{d}$; vielmehr ist dieses nach Gl. (2') jetzt vergrößert im Verhältnis $\varepsilon : \varepsilon'$. Wird die Einstellung auf Resonanz durch den Maximalausschlag eines auf den Stromeffekt ansprechenden Meßinstrumentes festgestellt, so wird dieser in dem betrachteten Falle im Verhältnis $\varepsilon'^2 : \varepsilon^2$ verkleinert. Natürlich ist es, wie dies auch Gl. (1'') zeigt, ebenso zulässig, die Abstimmung auf Resonanz durch Verändern der Induktivität L vorzunehmen. Bei konstant gehaltener Periode ist also die relative Dekrementsänderung

$$(4) \quad \frac{\Delta\mathfrak{d}}{\mathfrak{d}} = -\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$$

Es ist zu beachten, daß diese Beziehung bis zu beliebig hohen Dekrementen, also bis an den durch Gl. (3') gegebenen aperiodischen Grenzzustand anwendbar bleibt.

Im Gegensatz hierzu ist die Resonanzmethode nur so lange brauchbar, als das Dekrement des Schwingungskreises klein ist. Um den Bereich ihrer Anwendbarkeit zu übersehen, muß man zwei Fragen untersuchen: erstens, welche prozentuale Frequenzänderung durch eine kleine Änderung der Kapazität bzw. der Dielektrizitätskonstante hervorgebracht

wird; zweitens mit welcher Genauigkeit diese Frequenzänderung bei dem zugehörigen Dekrement des Systems gemessen werden kann. Die zweite Frage, obschon von ausschlaggebender Bedeutung, braucht hier nicht weiter behandelt zu werden, da sie durch die wohlbekannte Diskussion der Resonanzkurve[1]) ihre Erledigung findet. Zur Beantwortung der ersten Frage betrachtet man die aus Gl. (1″) erhaltene relative Frequenzänderung

$$(5) \qquad \frac{\Delta n}{n} = -\frac{\Delta C}{C}\left(1 - \frac{1}{2}A\right), \text{ wo } A = \frac{4W^2C}{4W^2C - L}$$

die, auf die Änderung der Dielektrizitätskonstante bezogen, die Form annimmt

$$(5') \qquad \frac{\Delta n}{n} = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}\cdot\frac{\varepsilon\mathfrak{A} - 2\mathfrak{B}^2}{\varepsilon\mathfrak{A} - \mathfrak{B}^2}$$

Hierin ist $\mathfrak{A} = \frac{9\cdot 10^{11}}{\mathfrak{C}}$; $\mathfrak{B} = 18\pi\sigma\cdot 10''$

wenn $\mathfrak{C}$ die in Zentimetern ausgedrückte Kapazität des ungefüllten Kondentators bedeutet.

Man sieht, daß der praktisch verwendbare Maximalwert von $\Delta n/n$ erhalten wird für sehr große Werte von W, bzw. sehr schlechte Leitfähigkeiten σ. In diesem Falle ist $\frac{\Delta n}{n} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C}$ bzw. $= -\frac{1}{2}\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$. Mit wachsendem Leitvermögen, d. i. zunehmendem Dekrement nimmt $\Delta n/n$ ab, wird $= 0$ für $2W^2C = L$ bzw. für $\varepsilon\mathfrak{A} = 2\mathfrak{B}^2$. Nach Überschreitung dieses Punktes wächst $\Delta n/n$ mit umgekehrtem Vorzeichen sehr schnell auf den Wert ∞, der für $4W^2C = L$ oder $\varepsilon\mathfrak{A} = \mathfrak{B}^2$, d. i. im aperiodischen Grenzfalle erreicht wird. Dieses zunächst paradox anmutende Wiederanwachsen erklärt sich einfach dadurch, daß bei sehr großer Dämpfung die Frequenz schließlich selbst $= 0$ wird. Praktische Bedeutung hat dieser durch die Werte $2W^2C < L < 4W^2C$ eingegrenzte Bezirk schon deswegen nicht, weil in ihm die Dekremente so hoch sind, daß nur einigermaßen scharfe Resonanzeinstellungen unmöglich sind.

Das für die Resonanzmethode brauchbare Gebiet möge durch ein Zahlenbeispiel veranschaulicht werden. Es werde

1) Für die Berechnung sei z. B. auf die praktische Tabelle XI in Zennecks Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie verwiesen.

ein System betrachtet, dessen Konstanten seien: $L = 1{,}10^{-7}$ Henry, $C = 1{,}10^{-11}$ Farad; der metallische Widerstand sei verschwindend klein. Dann ist die Kapazität des ungefüllten Kondensators $\mathfrak{C} = 9/\varepsilon$ cm oder für $\varepsilon = 80$ $\mathfrak{C} = 0{,}111$ cm, so daß $W = \frac{\lambda}{4\pi\sigma\mathfrak{C}} = \frac{0{,}716}{\sigma}$ Ohm beträgt. Für $\sigma = 0$ ist dann die Frequenz $n = 1{,}592 \cdot 10^8$, entsprechend einer Wellenlänge von 189 cm. Praktisch dürfte es nicht möglich sein, ein derartig kurzwelliges System so herzustellen, daß es noch einigermaßen als quasistationär betrachtet werden kann; die hohe Frequenz mußte indessen gewählt werden, um in das Gebiet hoher Leitfähigkeiten vordringen zu können.

In der nachstehenden Tabelle sind enthalten die Frequenzen n und die Eigendekremente $\mathfrak{d}$, die das System bei Füllung des Kondensators mit verschieden leitenden Flüssigkeiten von gleicher Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon = 80$) annimmt. Die vorletzte Rubrik enthält die relativen Frequenzänderungen $\Delta n/n$, die einer Änderung der Dielektrizitätskonstante um ein Prozent entsprechen. In der letzten Vertikalreihe endlich steht die zugehörige Abnahme des Resonanzausschlages, den ein auf den Stromeffekt ansprechendes Meßinstrument anzeigen würde, allein infolge der Verstimmung des Systems durch Änderung von ε, wenn dabei das Dekrement selbst konstant bliebe; sie ist berechnet aus dem Verlauf der Resonanzkurve bei dem zugehörigen Dekrement. Diese Ausschlagsabnahme gibt also ein Maß für die Schärfe, mit der die Resonanzlage eingestellt werden kann. Tatsächlich ändert sich die Größe des Ausschlages in der Resonanzlage, d. h. wenn man wieder auf Resonanz einstellt, nach Gl. (4), da sich das Dekrement

Tabelle

σ	n	$\mathfrak{d}$	$\Delta n/n$	
$1{,}10^{-4}$	$1{,}592 \cdot 10^8$	0,044	0,005	34 %
5	1,591 „	0,222	0,005	2
$1{,}10^{-3}$	1,584 „	0,446	0,00498	0,5
5	1,489 „	2,374	0,0043	0,018
7	1,388 „	3,577	0,0034	0,003
$1{,}10^{-2}$	1,126 „	6,28	0,0000	0,000
1,5	0,797 „	13,31	0,147	0,4
2	0,000			

um den gleichen prozentischen Betrag wie die Dielektrizitätskonstante, d. i. um 1 Proz. ändert, wegen des quadratischen Ansprechens des Meßinstrumentes um 2 Proz.

Die Tabelle zeigt, daß es für den betrachteten Fall vorteilhaft ist, die Änderung der Dielektrizitätskonstante nach der Resonanzmethode, d. h. aus der Verschiebung der Resonanzlage zu bestimmen bei Leitfähigkeiten unter $5{,}10^{-4}$; bei höheren Werten von σ ist die Einstellschärfe zu gering. Diese Unschärfe ist im wesentlichen bedingt durch den Einfluß der Dämpfung auf den Verlauf der Resonanzkurve, während die Abnahme von $\Delta n/n$ bis hart an die kritische Leitfähigkeit $1{,}10^{-3}$ verhältnismäßig wenig stören würde. Hier setzt die Dekrementsmethode ein, welche in dem ganzen Leitfähigkeitsgebiet bis zu $\sigma = 2{,}10^{-2}$, wo das hier betrachtete System aperiodisch wird, für 1 Proz. Dielektrizitätskonstantenänderung eine Ausschlagsänderung von 2 Proz. in der Resonanzlage liefert. Dabei ist die für die Resonanzmethode so nachteilige Unschärfe der Resonanzlage hier ein Vorteil, da Unsicherheiten der Einstellung die Größe des Maximalausschlages um so weniger beeinflussen, je höher das Dekrement ist.

Bisher war die Dekrementsmethode für den Fall behandelt, daß dabei die Periode des Systems konstant gehalten wird; d. h. daß bei der experimentellen Ausführung mit konstant gehaltener Erregerfrequenz gearbeitet und eine durch Einfüllen einer Lösung anderer Dielektrizitätskonstante bewirkte Verstimmung des Systems durch Variieren der Kapazität oder Induktivität in diesem beseitigt wird. Man könnte aber auch versuchen, die Wiedereinstellung auf Resonanz durch Frequenzänderung der Erregerschwingungen zu bewirken. In diesem Fall wäre die Dekrementsänderung nicht durch Gl. (4) gegeben, da ja die Schwingungsdauer τ mitgeändert würde. Im Falle geringer Dämpfung wäre dieses Verfahren unempfindlicher als das bisher betrachtete. Denn es kann bei kleinem Dekrement $\tau = 2\pi\sqrt{LC}$ gesetzt werden, $\mathfrak{d}$ somit $= \frac{\pi}{W}\sqrt{\frac{L}{C}}$; es würde also bei kleinen σ-Werten die prozentuale Dekrementsänderung $\frac{\Delta\mathfrak{d}}{\mathfrak{d}} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}$ sein. Bei stärkerer Dämpfung hin-

gegen, wenn τ durch den Einfluß des Widerstandsgliedes zunimmt, wächst auch $\Delta\mathfrak{d}/\mathfrak{d}$ wieder; es ist

$$\frac{\Delta\mathfrak{d}}{\mathfrak{d}} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C}\frac{4W^2C}{4W^2C-L} = -\frac{1}{2}\frac{\Delta C}{C}\cdot A$$

Der Faktor A wächst von dem Werte $A=1$ für hohen Widerstand W auf $A=2$ für $2W^2C=L$ (im betrachteten Zahlenbeispiel für $\sigma = 1\cdot 10^{-2}$), von da ab sehr schnell gegen ∞ für den aperiodischen Grenzfall. Die gleichzeitig erfolgende Dekrementszunahme ist geringer als die von A bzw. $\Delta\mathfrak{d}/\mathfrak{d}$; allgemein gilt $\mathfrak{d}\sim\sqrt{A-1}$, wie dies die folgende kleine Tabelle zeigt:

$L=2$	W^2C	$A=2$	$\mathfrak{d}=6{,}28\sqrt{1}$
3	„	4	„ $\sqrt{3}$
3,5	„	8	„ $\sqrt{7}$
3,7	„	13,3	„ $\sqrt{12{,}3}$
3,9	„	40	„ $\sqrt{39}$
4	„	∞	∞

Die Empfindlichkeit des Dekrements gegen eine Kapazitätsänderung wächst bei zunehmendem Dekrement rascher als das Dekrement selbst. Die Messung einer Dielektrizitätskonstantenänderung würde also auf diesem Wege um so genauer, je mehr man sich dem aperiodischen Grenzfalle nähert. Allerdings dürfte die experimentelle Ausführung dieses Verfahrens auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen, da eine Variation der Erregerfrequenz mit Intensitätsänderungen verbunden ist, die gerade bei Dekrementsmessungen außerordentlich störend wirken. Das zuerst behandelte Verfahren, mit konstant gehaltener Erregerfrequenz zu arbeiten, ist daher aus experimentellen Gründen vorzuziehen.

Es möge noch kurz die Abänderung der Resonanzmethode besprochen werden, nach der Walden, Ulich und Werner gearbeitet haben. Diese unterscheidet sich von der hier behandelten Anordnung dadurch, daß bei ihnen ein beträchtlicher Teil der Gesamtkapazität verlustfrei, d. h. nicht von der zu untersuchenden Lösung erfüllt war. Zwar bedeutet dies prinzipiell einen Nachteil, indem eine Kapazitätsänderung im „Elektrolytkondensator“ eine kleinere relative Frequenzänderung bedingt als in dem hier angenommenen Falle; andererseits

aber auch einen Vorteil, indem dadurch die Dämpfung des Systems herabgesetzt und der praktische Anwendungsbereich des Verfahrens nach der Seite der höheren Leitfähigkeiten erweitert wird. Wie aus dem Vergleich der beiden letzten Vertikalreihen der ersten Tabelle hervorgeht, dürfte dieser Vorzug den genannten Nachteil überwiegen; man kann aber aus Überschlagsrechnungen ersehen, daß die prinzipielle Überlegenheit der Dekrementsmethode bei der Untersuchung besser leitender Substanzen auf diese Weise nicht ausgeglichen werden kann.

Für die praktische Anwendung aller Methoden auf gut leitende Substanzen ist es erforderlich, möglichst hohe Frequenzen zu benutzen, bei denen die hier angenommenen quasistationären Verhältnisse nicht realisierbar sind; der Einfluß der verteilten Kapazität im System kann dann nicht mehr unberücksichtigt bleiben. Gewissermaßen erhält man dadurch von selbst die Anordnung von Walden, Ulich und Werner. Die Behandlung der Dekrementsmethode für einen nichtquasistationären Schwingungskreis wird in der folgenden, gemeinsam mit Hrn. Hellmann unternommenen Untersuchung gegeben.

Kiel, Physik. Institut der Universität, im April 1926.

(Eingegangen 11. April 1926)

5. *Die Dielektrizitätskonstanten gut leitender Elektrolytlösungen;* *von H. Hellmann und H. Zahn*

I. Meßmethode

Daß die Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittels durch Auflösen eines Körpers Änderungen erfährt, und zwar im allgemeinen solche, die der Mischungsregel nicht entsprechen, ist zu erwarten und bekanntlich auch experimentell nachgewiesen. Der Einfluß, den das Einfügen des Körpers bewirkt, kann ein zweifacher sein; erstens kann die Zahl der in der Volumeinheit befindlichen Dipole geändert werden, wobei je nach dem Moment der hineingebrachten Dipole Erhöhung oder Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante eintreten kann.[1]) Zweitens aber können durch das Auflösen die Dipole des Lösungsmittels durch hineingebrachte Ionen in ihrem Einstellungsvermögen auf äußere elektrische Kräfte behindert werden, was sich in einer Abnahme der Dielektrizitätskonstante zeigen muß.[2]) Während bei nicht leitenden Lösungen nur die erste der beiden Möglichkeiten in Betracht kommt, muß man bei elektrolytisch leitenden grundsätzlich eine Abnahme wenigstens für die Teile des Lösungsmittels annehmen, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft der Ionen befinden; hiernach müßte in stark konzentrierten Lösungen eine erhebliche Herabsetzung der Dielektrizitätskonstante eintreten. Andererseits aber darf man auch auf eine Zunahme schließen; im Sinne der älteren Dissoziationstheorie durch die Wirkung der undissoziierten Moleküle, welche Dipoleigenschaften besitzen könnten oder bei Annahme vollkommener Dissoziation durch die Bildung von Komplexionen, wodurch dipolartige Gebilde in Er-

1) O. Blüh, Ztschr. f. Phys. Chem. **106**. S. 341. 1923; J. Errera, Kolloidztschr. **31**. S. 59. 1922; **32**. S. 157. 240. 373. 1923.

2) C. Gerthsen, Diss. Kiel, S. 95. 1922; P. Debye u. E. Hückel, Phys. Ztschr. **24**. S. 205. 1923. Experimentelle Untersuchungen dazu E. Sommer, Diss. Berlin 1923.

scheinung treten könnten.[1]) Ob eine solche Erhöhung der Dielektrizitätskonstante existiert und ob sie die immer zu erwartende Erniedrigung überwiegen kann, ist nur auf experimentellem Wege zu entscheiden.

Ein derartiges Verhalten scheint nun tatsächlich durch die in letzter Zeit erschienenen Untersuchungen von Walden, Ulich und Werner[2]) dargetan zu werden. Diese Autoren finden bei schwachen Konzentrationen zunächst eine Abnahme[3]) der Dielektrizitätskonstante, die sie im Sinne der Debye-Hückelschen Anschauungen deuten, bei zunehmender Konzentration wenigstens bei nichtwäßrigen Lösungen das Eintreten eines Minimums und ein darauf folgendes Anwachsen teilweise sogar über den Anfangswert der Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels hinaus; dieser „aufsteigende Ast" wird von ihnen durch die Bildung von Komplexionen erklärt. Jedenfalls kann man aus ihren Messungen an sehr verdünnten noch keine Schlüsse auf das Verhalten konzentrierter, zumal wäßriger Lösungen ziehen. Der Anwendung ihrer Meßmethode auf solche dürften sich sehr erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellen, die durch das hohe Leitvermögen bedingt sind. Da jedoch die Beeinflussung der Dielektrizitätskonstante durch die gelöste Substanz voraussichtlich bei konzentrierten Lösungen deutlicher in die Erscheinung treten dürfte, als bei verdünnten, so erschien es uns trotz der zu erwartenden beträchtlichen Schwierigkeiten als eine lohnende Aufgabe, eine für das Gebiet der gut leitenden Lösungen brauchbare Meßmethode zu schaffen. Wie wir im Nachstehenden zu zeigen beabsichtigen, ist es uns durch Anwendung eines neuen Meßverfahrens gelungen, die durch das Leitvermögen bedingten Hindernisse wesentlich zu verringern, so daß nunmehr ein ausgedehntes Konzentrations-

1) P. Walden u. H. Ulich, Ztschr. f. Phys. Chem. 110. S. 44. 1924.

2) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, ebenda 115. S. 177; 116. S. 261. 1925.

3) Wir bemerken zu ihren Ergebnissen, daß wir die starken Erniedrigungen, die sie bei wäßrigen Elektrolytlösungen fanden, nicht bestätigen konnten, vielmehr lassen auch Messungen nach einer Resonanzmethode, deren Empfindlichkeit auch bei leitenden Lösungen wir geprüft haben, einen viel geringeren Abfall der Dielektrizitätskonstante erwarten.

gebiet der Untersuchung zugänglich wird. Auch kann die Aufgabe in dem Sinne als gelöst betrachtet werden, als es jetzt prinzipiell möglich ist, die Dielektrizitätskonstante einer Substanz von einem Leitvermögen bis zu 0,1/(Ohm cm) allein aus den Dimensionen der Meßanordnung absolut zu bestimmen. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Dielektrizitätskonstante einer so gut leitenden Substanz mit der einer isolierenden nicht verglichen werden kann, d. h. eine Eichung der Apparatur mit Isolatoren grundsätzlich ausgeschlossen ist. Wir müssen allerdings hinzufügen, daß die Genauigkeit, mit der sich Absolutmessungen ausführen lassen, noch nicht sehr befriedigend ist. Wenn wir trotzdem schon über unser Verfahren berichten, so geschieht es einmal, weil für dieses Leitfähigkeitsgebiet bisher überhaupt noch keine Untersuchungsmöglichkeit bestand, dann aber auch, weil es ermöglicht, relative Werte bei beträchtlichen Leitvermögen mit verhältnismäßig großer Genauigkeit zu liefern: beim Vergleich verschiedener Elektrolytlösungen können unter geeigneten Versuchsbedingungen Unterschiede von einem halben Proz. in der Dielektrizitätskonstante mit Sicherheit erkannt werden.

Prinzip der Methode[1])

Die Grundlage für die nachstehend beschriebene Methode ist die bekannte Tatsache, daß das Dekrement eines schwingungsfähigen Systems mit durch die Größe der im System enthaltenen Kapazität gegeben ist. Wie man leicht zeigen kann, kommt das Verfahren, Kapazität bzw. Dielektrizitätskonstante aus dem Dekrement zu ermitteln, bei sehr geringer Dämpfung des Systems gegenüber dem sonst üblichen, es durch Resonanzmessungen aus der Frequenz zu bestimmen, nicht in Betracht, wohl aber, und dann mit wesentlichem Vorteil, wenn die Dämpfung so groß wird, daß genaue Resonanzmessungen unmöglich werden. Dieser Fall tritt aber immer ein, wenn das im Kondensator enthaltene Dielektrikum ein einigermaßen beträchtliches Leitvermögen besitzt.

Wir glauben sagen zu dürfen, daß dieses Prinzip zur Messung von Dielektrizitätskonstanten erstmalig von uns zur

1) Eine kurze Beschreibung der Methode befindet sich in der Phys. Ztschr. 26. S. 680. 1925.

Anwendung gebracht worden ist. Es ist allerdings zu bemerken, daß Drude[1]) in der Abhandlung, in der er die vielbenutzte „zweite Drudesche Methode“ beschreibt, bei Betrachtung des Dämpfungseinflusses auf die Genauigkeit seiner Resonanzeinstellungen zu Beziehungen gelangt ist, die ihn bei weiterer Verfolgung auf unseren Weg hätten führen müssen. Daß er die Möglichkeit, die Dielektrizitätskonstante aus Dekrementbestimmungen zu ermitteln, nicht weiter in Betracht gezogen hat, ist wohl nur dem Zustande zuzuschreiben, daß damals die Hochfrequenzmeßtechnik noch sehr wenig entwickelt war. Auch Coolidge[2]), der auf Drudes Veranlassung die Dielektrizitätskonstante absorbierender Flüssigkeiten untersucht hat, hätte bei weiterer Diskussion seiner rechnerischen Ergebnisse die Vorzüge der „Dekrements-“ vor der Resonanzmethode erkennen müssen. Wenn man aber beachtet, daß diese Autoren nur eine rohe Abschätzung des Dekrements ihrer Schwingungskreise aus dem mehr oder weniger starken Aufleuchten einer Zehnder-Röhre vornehmen konnten, so versteht man, daß sie diesen Weg gar nicht erst einzuschlagen versuchten.

Theoretische Grundlagen der Methode

Betrachtet werde ein System, das von einem, ungedämpfte Schwingungen aussendenden Oszillator angeregt werde, in so loser Koppelung, daß Rückwirkungen außer acht gelassen werden können. Ferner soll die Eigenfrequenz des Systems der erregenden gleichgemacht sein, also Resonanz bestehen. Auch sei die Frequenz so hoch, daß die Verhältnisse nicht mehr als quasistationär angesehen werden können; dies ist dadurch bedingt, daß die Untersuchung von Dielektrizitätskonstanten die Anwendung um so höherer Frequenzen erfordert, je größer das Leitvermögen ist.

Die einfachste und gebräuchlichste Form für ein solches Gebilde ist die des doppelseitig begrenzten Paralleldrahtsystems. Das vollständige Eintauchen desselben in das zu untersuchende Dielektrikum verbietet sich, da es dann schon bei geringem

1) P. Drude, Wied. Ann. 61. S. 466. 1897; vgl. besonders S. 488 u. folgende.

2) W. D. Coolidge, Wied. Ann. 69. S. 160. 1899.

Leitvermögen die Fähigkeit zu Eigenschwingungen verliert. Umgibt man nur einen Teil der Doppelleitung mit dem Dielektrikum, und zwar einen um so kleineren, je höher die Leitfähigkeit ist, so gelangt man zu der bekannten zweiten Drudeschen Anordnung, bei der dieser Teil durch einen Kondensator ersetzt ist, der das zu untersuchende Dielektrikum enthält.

Es mögen nun die zur rechnerischen Behandlung des Schwingungsvorgangs in einem solchen System üblichen Vereinfachungen wie folgt zusamengestellt werden:

1. Die Kapazität C des Kondensators und der in ihm enthaltene Widerstand W seien verknüpft durch die Beziehung: $WC = \frac{\varepsilon}{4\pi\sigma} 1{,}11 \cdot 10^{-12}$ [1]), was identisch ist mit der Aussage, daß in dem Medium der Dielektrizitätskonstante ε und der Leitfähigkeit σ die Strömungs- mit den elektrischen Kraftlinien zusammenfallen.

2. Die Induktivität sowie die Kapizität der Teile außerhalb des Kondensators seien gleichförmig verteilt, d. h. jede Längeneinheit der Paralleldrahtleitung besitze die gleiche Induktivität bzw. Kapazität. Außerdem soll der Abstand der Paralleldrähte klein gegen die Eigenwellenlänge des Systems sein.

3. Kapazität und Induktivität der kurzen Zuführungsdrähte sowie die der dem Kondensator gegenüberliegenden Brücke mögen vernachlässigt werden.

4. Der Widerstand aller Teile außerhalb des Kondensators sei gegen den Widerstand W im Kondensator zu vernachlässigen, so daß für $W = 0$ das Dekrement des Systems verschwindend klein wäre.

Von diesen gewöhnlich gebrauchten Vereinfachungen müssen wir, da das Problem gerade für Dekrementsmessungen spezialisiert werden soll, die an vierter Stelle genannte fallen lassen. Da jedoch eine exakte Berücksichtigung aller Verluste im System gar nicht vorgenommen werden kann — es handelt sich nicht nur um den Ohmschen Widerstand der Drähte mit Beachtung der Hautwirkung, sondern weiterhin um Verluste durch Strahlung, Energieabgabe an das Meßinstrument,

1) Wir bedienen uns dabei des technischen Maßsystems.

Wirbelstrom- und dielektrische Verluste in der Umgebung —, so soll ihnen durch einen empirisch zu ermittelnden Korrektionsfaktor $\varkappa$ Rechnung getragen werden.

Man kann nun in der Weise verfahren, wie dies z. B. Drude[1]) getan hat. Wir wollen das Problem in etwas anderer Formulierung behandeln, indem wir die Rechnungsweise der Kabeltheorie benutzen, die für Hochfrequenzsysteme wohl zuerst von Wuckel[2]) angewendet worden ist, wobei wir uns der gleichen Bezeichnungen bedienen. Es bedeuten demnach R den Leitungswiderstand, L die Induktivität, K die Kapazität und A die Ableitung pro Zentimeter der Doppelleitung. Dann ist

$$\mathfrak{Z} = \sqrt{\frac{R + i\omega L}{A + i\omega K}} \tag{1}$$

die Charakteristik der Leitung bei Einwirkung einer sinusförmigen Wechselspannung der Kreisfrequenz ω. Längs der ganzen als unendlich lang angenommenen Leitung gilt zwischen der Spannung $\mathfrak{V}$ und dem Strom $\mathfrak{J}$ die Beziehung

$$\mathfrak{V}/\mathfrak{J} = \mathfrak{Z} \tag{2}$$

Ist die Leitung einseitig begrenzt durch einen komplexen Widerstand $\mathfrak{R}$, so liegt an dessen Enden die Spannungsdifferenz $\mathfrak{J}\mathfrak{R}$. Macht man $\mathfrak{R} = \mathfrak{Z}$, so verhält sich die einseitig überbrückte Leitung wie eine unendlich lange[3]), bei welcher keine Reflexion stattfindet. Ist hingegen $\mathfrak{R} \neq \mathfrak{Z}$, so läßt sich das Bestehen der Gl. (2) mit der Existenz der Spannungsdifferenz $\mathfrak{J}\mathfrak{R}$ nur vereinigen, indem man das Vorhandensein einer reflektierten Welle annimmt, so daß Gl. (2) einzeln für die hin- und rücklaufende Welle gilt. Ist $\mathfrak{A}_1$ die Amplitude der auf $\mathfrak{R}$ einfallenden Welle, so besteht zwischen ihr und der Amplitude $\mathfrak{A}_2$ der reflektierten Welle die Beziehung

$$\mathfrak{A}_2 e^{i\varphi} = \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{Z}}{\mathfrak{R} + \mathfrak{Z}} \mathfrak{A}_1$$

Der Absolutwert des komplexen Ausdruckes $(\mathfrak{R} - \mathfrak{Z})/(\mathfrak{R} + \mathfrak{Z})$ ergibt die Amplitudenschwächung, φ die Phasenverschiebung. Hier interessiert in erster Linie das Amplitudenverhältnis

1) A. a. O. S. 475.
2) G. Wuckel, Ann. d. Phys. 73. S. 429. 1924.
3) Es ist dies der von Wuckel behandelte Fall.

$$\eta = \frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1} = \left| \frac{\mathfrak{R} - \mathfrak{Z}}{\mathfrak{R} + \mathfrak{Z}} \right| \tag{3}$$

während die Phasenverschiebung gegeben ist durch

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\text{imaginärer Teil von } \eta}{\text{reeller Teil von } \eta} \tag{3'}$$

Es möge nun das Paralleldrahtsystem auch nach der anderen Seite hin begrenzt sein und zwar so, daß dort totale Reflexion stattfindet, also durch eine sehr gut leitende Brücke. Wie eingangs festgesetzt, soll Resonanz bestehen zwischen der Erreger- und der Eigenwellenlänge des so begrenzten Systems. Den Resonanzfall kann man auffassen als Überlagerung aller Amplituden der unendlich oft hin- und herreflektierten Welle. Würde die Schwächung der Amplitude $\mathfrak{A}_1$ nur im komplexen Widerstande $\mathfrak{R}$ erfolgen, so könnte man für die Amplitude der stehenden Welle den Ansatz machen

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 + \mathfrak{A}_1 + \eta\,\mathfrak{A}_1 + \eta\,\mathfrak{A}_1 + \eta^2\,\mathfrak{A}_1 + \eta^2\,\mathfrak{A}_1 + \cdots = \frac{2\,\mathfrak{A}_1}{1 - \eta}$$

Tatsächlich findet auch eine Schwächung längs der Leitung statt, da $\mathfrak{Z}$ nach Gl. (1) Ohmschen Widerstand enthält, indessen darf man diesen nicht als völlig gleichmäßig verteilt ansehen, denn außer in den Drähten finden noch Verluste statt durch Energieabgabe an ein Meßinstrument, durch Wirbelströme usw., die man sich teilweise als lokalisiert vorstellen muß; so würde z. B. ein in die leitende Brücke verlegtes Meßinstrument sich in dieser Hinsicht ebenso verhalten wie der gegenüberliegende Widerstand $\mathfrak{R}$. Da eine strenge Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Widerstände nicht möglich ist, kann man versuchen, der Gesamtdämpfung im System dadurch Rechnung zu tragen, daß man die Amplitude der stehenden Welle setzt

$$\mathfrak{A} = 2\,\mathfrak{A}_1/(1 - \varkappa\,\eta)$$

wobei η nur durch die Verluste in $\mathfrak{R}$, $\varkappa$ durch die im übrigen System bestimmt sein soll. Vergleicht man die Amplituden zweier stehenden Wellen bei verschiedenen Überbrückungswiderständen $\mathfrak{R}$, so ist $\varkappa$ streng genommen keine Konstante, kann aber um so mehr als eine solche betrachtet werden, je weniger die beiden Längen der Paralleldrahtleitungen bei Abstimmung auf Resonanz auf dieselbe Erregerwelle voneinander abweichen. Es soll in der Folge angenommen werden, daß

nur solche Widerstände $\mathfrak{R}$ miteinander verglichen werden, daß $\varkappa$ als konstant angesehen werden kann.

Gl. (4) ist die für die Vornahme der Messungen maßgebende Ausgangsgleichung; denn bestimmt man bei konstanter Intensität der Erregerschwingung, d. h. gleichen Werten von $\mathfrak{A}_1$ das Verhältnis der Intensitäten der stehenden Wellen, wenn der Überbrückungswiderstand $\mathfrak{R}$ geändert wird, so ergibt die Messung

$$\mathfrak{A}/\mathfrak{A}' = (1 - \varkappa\eta')/(1 - \varkappa\eta) \tag{4'}$$

Es handelt sich also darum, η unter Benutzung von Gl. (3) durch $\mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{R}$ auszudrücken, wobei $\mathfrak{Z}$ die Konstanten des Paralleldrahtsystems enthält, $\mathfrak{R}$ in unserem speziellen Falle durch den mit einem leitenden Dielektrium erfüllten Kondensator gebildet wird.

Was $\mathfrak{Z}$ betrifft, so kann man in dem Ausdrucke dafür die Ableitung A, da es sich im Sinne der Kabeltheorie um eine kurze, gut isolierte Freileitung handelt, selbstverständlich $= 0$ setzen. Der dann entstehende Ausdruck für $\mathfrak{Z}$ läßt sich auf folgende Weise weiter vereinfachen. Erstens ist bei hochfrequenten Wechselströmen, wo das magnetische Feld im Inneren der Drähte infolge des Hauteffekts praktisch verschwunden ist, die Induktivität der Längeneinheit $L = 1/c^2 K$; somit wird

$$\mathfrak{Z} = \sqrt{\frac{1}{c^2 K^2} + \frac{R}{i\omega K}}$$

Zweitens ist bei Verwendung von dicken Kupferdrähten für das Paralleldrahtsystem das zweite Glied unter dem Wurzelzeichen immer sehr klein gegen das erste, so daß man mit guter Annäherung schreiben kann

$$\mathfrak{Z} = \frac{1}{cK}\left(1 - \frac{ic^2 KR}{2\omega}\right)$$

Dabei ist die Kapazität der Doppelleitung pro Zentimeter in bekannter Weise gegeben durch $K = 1/\log \text{nat}\,\frac{a}{\varrho}$, wenn ϱ den Drahtradius, a den Achsenabstand der Paralleldrähte bedeuten.

Der komplexe Überbrückungswiderstand $\mathfrak{R}$ ist, da dem Kondensator C der Ohmsche Widerstand W parallel geschaltet ist, zu berechnen aus

$$1/\mathfrak{R} = 1/W + i\omega C$$

Wir setzen $C = 1{,}11\,\varepsilon\,\mathfrak{C}\,10^{-12}$, wo $\mathfrak{C}$ die in Zentimetern gemessene Kapazität des ungefüllten Kondensators bedeutet. Setzt man ferner $W = 1/4\,\pi\,\sigma\,\mathfrak{C}$, was erlaubt ist, wenn Strom- und Kraftlinien zusammenfallen, und führt statt der Frequenz die Wellenlänge λ ein, so wird

$$\frac{1}{\Re} = 2\,\pi\,\mathfrak{C}\left(2\,\sigma + \frac{i\,c\,\varepsilon}{\lambda}\cdot 1{,}11\cdot 10^{-12}\right)$$

Substituiert man die erhaltenen Werte von $\mathfrak{Z}$ und $\Re$ in Gl. (3) unter Benützung der folgenden Abkürzungen

$$\alpha = 2\,\pi\,\mathfrak{C}/K \qquad \beta = \varepsilon/\lambda$$
$$\gamma = 60\,\sigma = 2\,\sigma/c\,1{,}11\cdot 10^{-12} \qquad \delta = c\,K\lambda R\cdot 1{,}11\cdot 10^{-12}/4\,\pi$$

dann wird

$$\eta = \left|\frac{1-\alpha(\gamma+\beta\,\delta)-i\,\alpha(\beta-\gamma\,\delta)}{1+\alpha(\gamma+\beta\,\delta)+i\,\alpha(\beta-\gamma\,\delta)}\right| = \left|\frac{1-\alpha\gamma'-i\,\alpha\beta'}{1+\alpha\gamma'+i\,\alpha\beta'}\right|$$

Praktisch kann man, wenn der reflektierende Widerstand $\Re$ nicht sehr groß oder sehr klein ist, die gestrichenen Größen β' und γ' durch die ungestrichenen β und γ ersetzen, d. h. δ vernachlässigen. Dann ist

$$\eta^2 = \frac{(1-\alpha\gamma)^2+(\alpha\beta)^2}{(1+\alpha\gamma)^2+(\alpha\beta)^2} \tag{5}$$

Wenn man diesen Ausdruck $\eta = f(\varepsilon)$ in die Gl. (4) bzw. (4') einführt, so ist man in der Lage Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungen durch Amplitudenvergleichungen im Resonanzfalle relativ gegen eine als bekannt angenommene Dielektrizitätskonstante einer Ausgangslösung zu bestimmen. Auf dieses Verfahren wollen wir an späterer Stelle eingehen und hier zunächst die Möglichkeit einer absoluten Messung ohne Zuhilfenahme einer willkürlichen Vergleichslösung diskutieren.

Der am nächsten liegende Weg hierzu ist, eine Amplitudenvergleichung vorzunehmen bei Anwendung eines Endwiderstandes $\Re$, der durch den Kondensator mit Elektrolytfüllung gebildet ist, gegen einen anderen Endwiderstand $\Re'$, dessen Größe sich berechnen und auch geeignet variieren läßt. Zwar ist es theoretisch unmöglich, $\Re'$ nur durch einen Ohmschen Widerstand herzustellen, da ein solcher immer Kapazität oder

Induktivität besitzen wird. Immerhin zeigt z. B. Gl. (5), daß ein Kondensator, der mit einer sehr gut leitenden Flüssigkeit gefüllt ist, wo also γ sehr groß gegen β ist, sich im wesentlichen nur als Leiter verhält, somit als Ohmscher Vergleichswiderstand geeignet ist. Andererseits lassen sich auch sehr dünne Drähte aus schlecht leitenden Material sehr nahe als solche ansehen, da die Induktivität eines solchen Drahtes mit abnehmendem Radius langsamer[1]) wächst als der Ohmsche Widerstand. Es läßt sich aber die Induktivität L' auch leicht experimentell bestimmen, so daß man den komplexen Widerstand bei Außerachtlassung der sehr kleinen Kapazität ausdrücken kann durch $\mathfrak{R}' = R' + i\omega L'$, wobei der Gesamtwiderstand $\mathfrak{R}'$ des Drahtes unter Berücksichtigung der Hautwirkung[2]) aus dem Gleichstromwerte zu berechnen ist. Man erhält so für den Fall eines dünnen Drahtes in entsprechender Weise wie vorher für den Kondensator einen Ausdruck

$$\eta'^2 = \frac{(R' - 1/c\,K)^2 + \omega^2 L'^2}{(R' + 1/c\,K)^2 + \omega^2 L'^2}$$

worin K wie früher die Kapazität der Längeneinheit des Paralleldrahtsystems bedeutet. Für die Dielektrizitätskonstante einer Lösung, die auf dem gleichen Paralleldrahtsystem in einem durch $\alpha = 2\pi\mathfrak{C}/K$ definierten Kondensator $\mathfrak{C}$ untersucht den gleichen Resonanzausschlag liefert wie der betrachtete Draht — $\eta = \eta'$ —, erhält man die Beziehung

$$(6) \qquad \varepsilon = \lambda\sqrt{\frac{2\gamma}{\alpha}\,\frac{1+\eta'^2}{1-\eta^2} - \left(\gamma^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right)}$$

Die Forderung, ε ohne Zuhilfenahme einer Vergleichslösung zu bestimmen, ist so prinzipiell erfüllt; wegen der praktischen Ausführung sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Nachstehend möge noch ein anderer Weg, ε absolut zu messen, besprochen werden, bei welchem die Schwierigkeit, die Größe η zu ermitteln, umgangen wird. Enthält der Kondensator eine vollkommen isolierende Flüssigkeit, so wird die Amplitude der stehenden Welle einen Höchstwert besitzen, welcher mit wachsender Dämpfung abnimmt, wenn man dem

---

1) Induktivität $\sim \log 1/\varrho$, Widerstand $\sim 1/\varrho^2$.
2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1141. 1903.

Dielektrikum in steigendem Maße Leitfähigkeit erteilt. Es sei zunächst angenommen, daß dabei die Dielektrizitätskonstante des Mediums ungeändert bleiben möge. Bei immer weiter gesteigerter Leitfähigkeit wird die Amplitude nach Durchschreitung eines Minimums wieder wachsen, da bei sehr gutem Leitvermögen der Kondensator wie eine vollkommen leitende Überbrückung wirkt, die Dämpfung in ihm daher wieder wegfällt. Dieses Minimum der Amplitude tritt nach Gl. (4) ein, wenn η ein Minimum wird, was nach Gl. (5) geschieht, wenn $\gamma = \sqrt{\beta^2 + 1/\alpha^2}$ wird. Hieraus erhält man

$$\varepsilon = \lambda \sqrt{(60\,\sigma_{\min})^2 - \frac{1}{\alpha^2}} \tag{7}$$

Bei einigermaßen beträchtlichen Werten des Leitvermögens darf man, wenn man nicht allzu kleine Kondensatoren anwendet, $1/\alpha^2$ gegen $(60\,\sigma_{\min})^2$ vernachlässigen, d. h. es wird

$$\varepsilon = 60\,\lambda\,\sigma_{\min} \tag{7'}$$

Vergleicht man also in unserer Anordnung eine Reihe von Lösungen der nämlichen Dielektrizitätskonstante, aber verschiedenen Leitvermögens, so dämpft diejenige am meisten, bei der die durch Gl. (7) gegebene Beziehung erfüllt ist. Erforderlich ist also nur die genaue Kenntnis des Leitvermögens und der verwendeten Wellenlänge, während die Konstanten der Meßanordnung nur als Korrektionsgrößen in die Rechnung eingehen.

Im allgemeinen wird sich nun die Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration und somit auch mit dem Leitvermögen der Lösungen ändern; in der Regel wird jedenfalls diese Änderung langsam und stetig erfolgen. Wenn ε bzw. β selbst eine Funktion des Leitvermögens ist, so muß man in der Minimumsbedingung γ^2 ersetzen durch $\gamma(\gamma + d\beta^2/d\gamma)$. Hierdurch verschiebt sich das Minimum, wenn ε mit σ steigt, nach links, wenn es fällt, nach rechts. Um die Brauchbarkeit des Verfahrens zu beurteilen, kann man von dieser Abhängigkeit absehen, d. h. ε zunächst als unabhängig von der Leitfähigkeit betrachten. Dann ist die Genauigkeit, mit der ε auf diese Weise gefunden wird, lediglich gegeben durch die Schärfe, mit der man das Minimum des Ausschlages einer bestimmten

Leitfähigkeit, nämlich σ_{min} zuordnen kann. Statt dies rechnerisch zu diskutieren, wollen wir der besseren Übersicht halber die Verhältnisse durch Tabellen und Kurven veranschaulichen, die unter der Annahme konstanter ε-Werte ($\varepsilon = 80$, bzw. $= 50$) berechnet sind. Die zugrunde gelegten Versuchsbedingungen sind den experimentell realisierbaren angepaßt. Um den Einfluß der Versuchsanordnung zum Ausdruck zu bringen, sind die Berechnungen durchgeführt für zwei Werte von $\alpha (= 2\pi \mathfrak{C}/K)$, die im Verhältnis 10:1 stehen; hierdurch kann sich ebensowohl der Einfluß der Kondensatorgröße wie der des Abstandes der Paralleldrähte bemerkbar machen.

Es werde die Wellenlänge $\lambda = 100$ cm, die Kapazität der Längeneinheit $K = 0{,}1$ cm gesetzt. Letzteres wird z. B. erhalten bei einem Paralleldrahtsystem, dessen Drähte bei einem Achsenabstand von 20 mm einen Durchmesser von 3,3 mm besitzen. Bestehen die Drähte aus Kupfer, so ist der Gleichstromwiderstand der Längeneinheit $= 2{,}02 \cdot 10^{-5}$ Ohm und der Widerstand bei einer Frequenz von $3 \cdot 10^8$ ist $R = 4{,}39 \cdot 10^{-3}$ Ohm. Bei Benützung dieses Wertes für R errechnet man für ein System, das beiderseitig leitend überbrückt ist, bei Resonanz also eine Länge von $\lambda/2 = 50$ cm besitzt, ein Dekrement $\mathfrak{d} = 0{,}00153$, der zugehörige $\varkappa$-Wert würde sich nur um etwa 3 Promille von 1 unterscheiden. Ein derartig kleines Dekrement ist selbst bei sehr viel längeren Wellen in quasistationären Systemen nicht zu erreichen. Da sich über den effektiven Widerstand nichts aussagen läßt, sollen die Berechnungen mitgeteilt werden für $\varkappa = 1$, sowie für $\varkappa = 0{,}99$, was einem Dekrement von etwa 0,005 entspricht. Obwohl $\varkappa$, wie bei dessen Einführung hervorgehoben wurde, nur innerhalb beschränkter Bereiche als konstant angesehen werden darf, soll es hier, wo es sich nur um eine Veranschaulichung handelt, über den ganzen Leitfähigkeitsbereich als konstant behandelt werden.

In den nachstehend mitgeteilten Tabellen bzw. den graphischen Darstellungen ist der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit σ und dem Ausschlage Φ eines Hitzdrahtinstrumentes bzw. dem diesem proportionalen Ausdruck $1/(1 - \varkappa\eta)^2$ bei den Dielektrizitätskonstanten 80 und 50 gegeben.

Tabelle 1

$\alpha = 62{,}84 \quad \alpha^2\beta^2 = 2526{,}5$ für $\varepsilon = 80$, bzw. $= 987$ für $\varepsilon = 50$

σ	η $\varepsilon = 80$	η $\varepsilon = 50$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 80$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$	$\left(\frac{1}{1-x\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 80$	$\left(\frac{1}{1-x\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$
0	1,0000	1,0000	∞	∞	6,54	10000	10000	1,000
$1\cdot10^{-4}$	0,9998	0,9992	$1{,}11\cdot10^{7}$	$1{,}73\cdot10^{6}$	6,47	9420	8637	1,090
$1\cdot10^{-3}$	0,9970	0,9925	$1{,}14\cdot10^{5}$	$1{,}78\cdot10^{4}$	6,43	5980	3300	1,81
$3\cdot10^{-3}$	0,9915	0,9797	$1{,}38\cdot10^{4}$	2425	5,72	2950	1120	2,64
$5\cdot10^{-3}$	0,9870	0,9723	5920	1302	4,54	1905	716	2,66
$7\cdot10^{-3}$	0,9837	0,9690	3760	1042	3,60	1470	608	2,42
$8\cdot10^{-3}$	0,9826	0,9687	3300	1022	3,23	1350	596	2,26
$1\cdot10^{-2}$	0,9811	0,9692	2800	1055	2,66	1212	610	1,99
1,33	0,9803	0,9718	2577	1258	2,05	1149	696	1,65
$2\cdot10^{-2}$	0,9818	0,9777	3020	2010	1,50	1275	972	1,312
$1\cdot10^{-1}$	0,9948	0,9947	$3{,}70\cdot10^{4}$	$3{,}57\cdot10^{4}$	1,035	4350	4323	1,006
$5\cdot10^{-1}$	0,9989	0,9989	$9{,}08\cdot10^{5}$	$9{,}08\cdot10^{5}$	1,000	8200	8200	1,000
∞	1,0000	1,0000	∞	∞	1,000	10000	10000	1,000

Tabelle 2

$\alpha = 6{,}28 \quad \alpha^2\beta^2 = 25{,}27$ für $\varepsilon = 80$, bzw. $= 9{,}87$ für $\varepsilon = 50$

σ	η $\varepsilon = 80$	η $\varepsilon = 50$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 80$	$\left(\frac{1}{1-\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$	$\left(\frac{1}{1-x\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 80$	$\left(\frac{1}{1-x\eta}\right)^2$ $\varepsilon = 50$	$\frac{\Phi_{80}}{\Phi_{50}}$
0	1,0000	1,0000	∞	∞	5,84	10000	10000	1,000
$1\cdot10^{-4}$	0,9971	0,9931	$1{,}21\cdot10^{5}$	$2{,}09\cdot10^{4}$	5,82	6065	3522	1,72
$5\cdot10^{-4}$	0,9858	0,9662	4940	875	5,65	1723	529	3,26
$1\cdot10^{-3}$	0,9718	0,9337	1261	227,5	5,55	697,3	174,5	4,00
$3\cdot10^{-3}$	0,9210	0,8283	160	33,9	4,72	128,5	30,9	4,49
$5\cdot10^{-3}$	0,8807	0,7652	70,3	18,1	3,87	60,8	17,0	3,58
$7\cdot10^{-3}$	0,8520	0,7372	45,7	14,5	3,59	40,9	13,7	2,98
$8\cdot10^{-3}$	0,8417	0,7320	39,9	13,9	2,87	36,0	13,2	2,73
$1\cdot10^{-2}$	0,8282	0,7333	33,9	14,1	2,41	30,8	13,3	2,32
1,33	0,8207	0,7517	31,1	16,2	1,92	28,5	15,3	1,86
$2\cdot10^{-2}$	0,8324	0,7974	35,6	24,4	1,46	32,3	22,6	1,43
$5\cdot10^{-2}$	0,9049	0,9010	110,6	102,0	1,08	92,1	85,7	1,072
$1\cdot10^{-1}$	0,9492	0,9487	387,5	379,5	1,02	275,1	270	1,018
$5\cdot10^{-1}$	0,9895	0,9895	8989	8989	1,00	2394	2394	1,00
∞	1,0000	1,0000	∞	∞	1,00	10000	10000	1,00

Um den Einfluß, den der Faktor x auf die Ausschlagsverhältnisse besitzt, noch weiter zu veranschaulichen, seien die der Tabelle (2) noch für $x = 0{,}98$ mitgeteilt

Zusatz zu Tabelle 2

$\sigma =$	0	$1\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-1}$	∞
$\Phi_{80} =$	2500	1922	868	442	53,4	28,2	29,5	78	205	2500
$\Phi_{80}/\Phi_{50} =$	1,00	1,38	2,44	3,47	3,34	2,23	1,41	1,067	1,013	1,00

Trotz der jetzt schon recht beträchtlichen Systemdämpfung, deren Einfluß auf die Ausschlagsgröße sich bei kleinen und großen σ-Werten stark bemerkbar macht, sind in dem mittleren, für die Untersuchungen hauptsächlich in Betracht kommenden Gebiete die Ausschläge für $\varepsilon = 80$ und $\varepsilon = 50$ noch stark verschieden.

Die Lage der Minima ist, wie man aus den Tabellen sieht, von der Kondensatorgröße praktisch unabhängig.

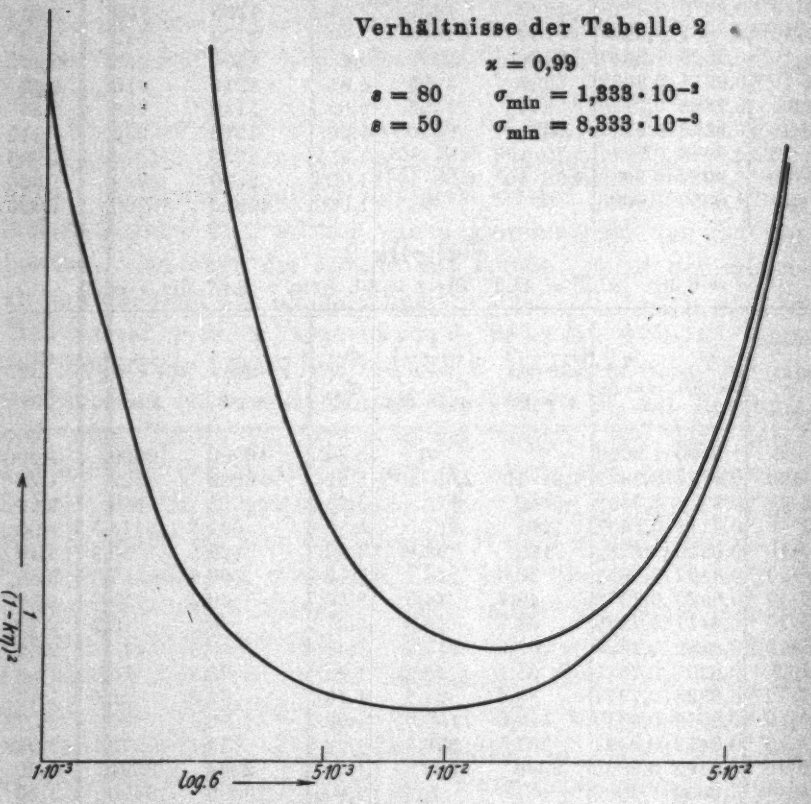


Fig. 1

Die vorstehenden Tabellen und Kurven sind in doppelter Beziehung lehrreich, einmal hinsichtlich der Bestimmungsmöglichkeit des Absolutwertes von ε, dann unter dem Gesichtspunkte, Dielektrizitätskonstanten verschiedener Lösungen durch die Ausschlagsverhältnisse untereinander zu vergleichen.

Was zunächst die Schärfe betrifft, mit der man die Lage des Minimums ermitteln kann, so ist sie zwar bei Verwendung des größeren der beiden Kondensatoren etwas besser, doch ist der Unterschied unbedeutend. Das Minimum ist sehr flach, so daß eine genaue Messung von ε auf diese Weise nicht möglich ist. Ändert man z. B. den Wert von σ_{min} um 10 Proz., so vergrößert sich der Ausschlag bei $\mathfrak{C} = 0{,}1$ cm, $\varkappa = 0{,}99$ um 0,6, bzw. im günstigsten Falle bei $\mathfrak{C} = 1$ cm, $\varkappa = 1{,}0$ um 1 Proz. Man darf erwarten, daß man unter besonders guten Bedingungen die Dielektrizitätskonstante mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 5 Proz. bestimmen kann, was zur Kontrolle der auf andere Weise erhaltenen Resultate wertvoll sein kann. Viel günstigere Verhältnisse liegen vor für die Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten. Man ersieht aus der Figur — die Betrachtung der Tabellen läßt dies noch besser erkennen —, daß die Ausschlagskurven für $\varepsilon = 80$ und $\varepsilon = 50$ über ein ausgedehntes Leitfähigkeitsgebiet weit getrennt verlaufen. Die in der Rubrik Φ_{80}/Ω_{50} aufgeführten Ausschlagsverhältnisse zeigen, daß in dem allerdings nicht realisierbaren Falle $\varkappa = 1$, d. h. Fehlen äußerer Dämpfung, die Kurven auch bei den kleinsten Leitfähigkeiten weit getrennt bleiben und erst bei verhältnismäßig hohen zusammenlaufen. Bei Vorhandensein äußerer Dämpfung, durch welche die Ausschläge verkleinert werden, am wenigsten in der Umgebung der Minima, laufen sie auch bei kleinen σ-Werten zusammen, doch bleibt immer noch ein großes Gebiet, innerhalb dessen die Unterschiede der ε sich deutlich bemerkbar machen. Dieser Bereich wird, wie die Rechnung zeigt, um so kleiner, je kleiner $\varkappa$ wird; man muß daher für möglichst geringes Dekrement des Paralleldrahtsystems sorgen. In den Grenzfällen $\sigma = 0$ bzw. $= \infty$ ergeben sich gleiche Ausschläge für jeden Wert der Dielektrizitätskonstante und jede Kondensatorgröße, die nur durch die äußere Dämpfung bestimmt sind. Mit zunehmender Dämpfung im Kondensator ($0 < \sigma < \infty$) nehmen die Ausschläge ab, aber in verschiedenem Maße für die beiden Kondensatoren. Zwar bleiben die Ausschläge bei $\mathfrak{C} = 1$ cm stets größer als bei $\mathfrak{C} = 0{,}1$ cm, aber die Empfindlichkeit der Anordnung gegen Dielektrizitätskonstantenunterschiede ist größer bei Verwendung des kleinen Kondensators. Im

allgemeinen ist es empfehlenswerter, mit kleinen Werten von $\mathfrak{C}$ zu arbeiten; solange man oberhalb des aperiodischen Grenzzustandes bleibt, ist eine untere Grenze für die Kondensatorgröße nur durch die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes gegeben.

Bei den durch die Tabellen dargestellten Verhältnissen liegt das Gebiet, innerhalb dessen man zweckmäßig Dielektrizitätskonstanten vergleichen kann, zwischen $\sigma = 1 \cdot 10^{-4}$[1]) und $\sigma = 2 \cdot 10^{-2}$. In diesem Bereich ruft, wenn man von $\varepsilon = 80$ ausgeht, bei $\varkappa = 0{,}99$ eine Änderung von ε um 1 Proz. eine entsprechende Ausschlagsänderung hervor

bei $\sigma =$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
von	1,56	2,53	3,20	2,92	2,23	0,42 %

Um Lösungen höherer Leitfähigkeit als die hier aufgeführten untersuchen zu können, ist die Wellenlänge kürzer zu wählen. Da man, wenn auch weniger genau, etwa bis zum dreifachen Wert von $\sigma_{\text{min.}}$ messen kann, so müßte man bei Verwendung von 30 cm langen Wellen, den kürzesten bisher ungedämpft herstellbaren nach Gl. (6) bis zu einem Leitvermögen $\sigma = 0{,}1$, d. h. etwa dem einer 5 prozentigen NaCl-Lösung vordringen können, allerdings unter der Annahme, daß ε nicht wesentlich abnimmt. Ferner ist dabei außer acht gelassen, daß bei dieser Wellenlänge eine etwaige anomale Absorption des Wassers die Deutung der Beobachtungen stören könnte. Dazu ist allerdings zu bemerken, daß Störungen durch anomale Absorption oder ungenau bestimmtes Leitvermögen — vgl. den nächsten Absatz — um so weniger sich bemerkbar machen werden, je näher man bei den Vergleichungen in der Nachbarschaft des Minimums bleibt. Denn der Umstand, der für die Absolutmessung aus der Minimumslage so ungünstig ist, daß nämlich der Verlauf der Kurve im Minimum so flach ist, erweist sich hier als ein Vorzug, indem die Größe des Ausschlags in viel höherem Maße durch die Dielektrizitätskonstante als durch die Leitfähigkeit der Lösung beeinflußt wird.

Bei der Besprechung der Tabellen möge noch auf eine andere Anwendungsmöglichkeit unseres Meßverfahrens wenigstens hingewiesen werden. Bei sehr hohen Leitfähigkeitsbeträgen (für $\lambda = 100$ cm bei $\sigma = 0{,}5$) ist kein meßbarer Unterschied

1) Für kleinere Werte ist die Resonanzmethode vorzuziehen.

mehr zu erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante 50 statt 80 ist; die Rechnung zeigt, daß sogar $\varepsilon = 1$ nahezu denselben Ausschlag liefern würde. Wenn sich nun beim Vergleich zweier Lösungen, deren Leitvermögen nach der Kohlrauschschen Methode gleich gefunden wäre, nach unserem Verfahren in diesem Bereich Unterschiede in der Ausschlagsgröße ergeben, so würde dies besagen, daß mindestens für eine derselben das Leitvermögen für hochfrequente Ströme sich von dem in üblicher Weise bestimmten unterschiede.[1]) Durch Vergleich mit einem metallischen Leiter (dünnem Draht) ist prinzipiell auch die Möglichkeit gegeben, Absolutmessungen des Leitvermögens mit hochfrequenten Wechselströmen vorzunehmen.

Im folgenden soll noch kurz die Frage diskutiert werden, mit welcher Genauigkeit man aus den Ausschlagsverhältnissen die Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen vergleichen kann. Um zu übersehen, welchen Einfluß die Apparatkonstante α und der äußere Dämpfungsfaktor $\varkappa$ ausüben, mögen zwei besonders vereinfachte Fälle betrachtet werden. Zunächst werde angenommen, daß α groß sei, etwa den Verhältnissen der Tabelle 1 entsprechend. Dann ist η sehr nahe $= 1$ und man kann bei $\varkappa = 1$, d. h. ohne äußere Dämpfung $\frac{1}{1-\eta} = \frac{1+\eta}{1-\eta^2}$ durch $\frac{2}{1-\eta^2}$ ersetzen. Also ist nach Gl. (5)

$$\Phi \sim \left(\frac{2}{1-\eta^2}\right)^2 \sim \left(\frac{(1+\alpha\gamma)^2+\alpha^2\beta^2}{2\alpha\gamma}\right)^2$$

Als erster Fall werde der betrachtet, bei dem die Leitfähigkeit sehr klein sei, $\alpha\gamma$ somit gegen 1 vernachlässigt werden kann. Für zwei in diesem Gebiete verglichene Lösungen gilt, wenn zudem ihre Leitfähigkeiten gleich sind

$$\Phi_1/\Phi_2 = (1+\alpha^2\beta_1^2)^2/(1+\alpha^2\beta_2^2)^2$$

Bei den in Tabelle 1 dargestellten Verhältnissen ist $\alpha^2\beta^2 = 2527$ bzw. 987, daher

$$\Phi_1/\Phi_2 = \beta_1^4/\beta_2^4 = \varepsilon_1^4/\varepsilon_2^4$$

Man sieht, daß Unterschiede der Dielektrizitätskonstante sich sehr stark bemerkbar machen müssen, und daß die Apparat-

1) Wir bemerken, daß wir bisher solche Unterschiede nicht gefunden haben.

konstante a nur sehr kleinen Einfluß auf das Resultat ausübt, also nur angenähert bekannt zu sein braucht. Auch wenn man α nicht so groß annimmt, wie hier, bleibt die Empfindlichkeit gegen Dielektrizitätskonstantenunterschiede sehr hoch. Wie Tabelle 2 zeigt, tritt bei zehnmal kleinerem α die 3,76te Potenz an Stelle der vierten.

Im zweiten Falle mögen nicht die Ausschläge zweier gleichleitender Lösungen verglichen werden, sondern die von zwei Lösungen verschiedener Dielektrizitätskonstanten, für welche die Minimumsbeziehung (7') erfüllt sei, somit auch $\gamma = \sqrt{\beta^2 + 1/\alpha^2}$, bzw. angenähert $\gamma = \beta$ sei. Dann wird

$$\Phi_1/\Phi_2 = (\alpha\beta_1 + 1)^2/(\alpha\beta_2 + 1^2) = \left(\frac{\varepsilon_1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2 \Big/ \left(\frac{\varepsilon_2}{\lambda} + \frac{1}{\alpha}\right)^2 = \varepsilon_1^2/\varepsilon_2^2$$

Die Unterschiede der Dielektrizitätskonstanten machen sich hier also weniger stark bemerkbar als vorher; auch übt, wie eine genauere Durchrechnung zeigt, α einen größeren Einfluß aus als im vorigen Falle und muß daher sorgfältiger bestimmt werden. Dafür spielt hier das Leitvermögen der Lösungen keine Rolle mehr: bei Ausschlagsvergleichungen in den Minimumlagen mißt man *unabhängig* von etwaiger normaler Absorption oder sonstigen Frequenzeinflüssen auf das Leitvermögen.

Um die Einwirkung des Dämpfungsfaktors $\varkappa$ zu übersehen, genügt es, den Ausdruck $\Phi = 1/(1 - \varkappa\eta)^2$ zu betrachten. Fehler in der Bestimmung von $\varkappa$ machen sich um so stärker geltend, je mehr sich η dem Werte 1 nähert. Nun ist η am kleinsten in der Minimumlage; dort, wo die Dämpfung im Elektrolytkondensator am größten ist, übt natürlich die im äußeren Kreis zustande kommende den geringsten Einfluß aus. Aus diesem Grunde ist es günstiger, mit kleinen Kondensatoren zu arbeiten, weil bei diesen η entsprechend kleiner ist. Je weiter man sich von der Minimumlage entfernt, je näher η der 1 kommt, um so größeren Einfluß gewinnen die mit der $\varkappa$-Bestimmung verknüpften Unsicherheiten auf das aus dem Ausschlags- zu berechnende Dielektrizitätskonstantenverhältnis.

Aus dem vorstehenden folgt, daß sich keine allgemein gültige Angabe über die Genauigkeit machen läßt, mit der man Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen vergleichen

kann. Rechts des Minimums wird sie mit steigendem Leitvermögen immer geringer wegen des gleichzeitigen Anwachsens von η und $\alpha\gamma$, links zunächst besser als im Minimum, weil sich hier η und $\alpha\gamma$ entgegenwirken; bei noch kleineren Werten von σ nimmt sie wieder ab, da dort der äußere Dämpfungseinfluß immer stärker stört. Um ein ungefähres Maß zu geben, diene die Angabe, daß im Minimum selbst eine Vergleichung mit einer Genauigkeit von etwa einem halben Prozent vorgenommen werden kann.

Für die praktische Anwendung des Verfahrens ergeben sich aus dem Gesagten folgende Vorschriften. Hat man durch Vorversuche aus der Lage des Minimums den ungefähren Betrag der Dielektrizitätskonstante des zu untersuchenden Lösungsbezirkes gefunden, so ist nach Gl. (7') die Erregerwelle so zu bemessen, daß wenigstens der Hauptteil des Leitfähigkeitsgebietes links des Minimums zu liegen kommt. Natürlich ist es erwünscht, die äußere Dämpfung so klein wie irgend möglich, d. h. $\varkappa$ tunlichst nahe gleich 1 zu halten. Die Größe des verwendeten Untersuchungskondensators wird vorteilhaft klein bemessen, soweit es einmal die Empfindlichkeit des zur Verfügung stehenden Meßinstrumentes zuläßt, und soweit nicht andererseits eine zu weitgehende Verkleinerung eine Vergrößerung der Systemdämpfung durch Anwachsen der Strahlungsverluste bewirkt.

Bestimmung des äußeren Dämpfungsfaktors $\varkappa$

Da der Einfluß von $\varkappa$ auf die Ausschlagsgröße in den Grenzfällen sehr kleiner und sehr großer Leitfähigkeit am stärksten in Erscheinung tritt, sind auch diese Gebiete zu seiner Bestimmung am geeignetsten. Allerdings machen sich gerade bei kleinen Leitfähigkeiten geringe Unterschiede der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig stark geltend. Nun darf man[1]), auch aus unseren Messungen nach einem Resonanzverfahren, annehmen, daß im Gebiet sehr verdünnter Lösungen die Dielektrizitätskonstante von der des Lösungsmittels kaum abweicht und daß der Unterschied der Konzentration proportional ist, wodurch man die Möglichkeit erhält, aus den Ausschlagsverhältnissen, die man bei verschiedenen stark ver-

1) Vgl. z. B. H. Sack, Physik. Ztschr. 27. S. 206. 1926.

dünnten Lösungen mißt, $\varkappa$ zu bestimmen. Dabei ist große Sorgfalt auf die Leitfähigkeitsmessung zu verwenden, da die Methode gerade hier sehr empfindlich auf Änderungen von σ ist; kleine Schwankungen, die beim Einfüllen in den Kondensator oder durch geringe Temperaturdifferenzen zustande kommen, können das Resultat erheblich beeinflussen.

Ein anderes Verfahren, $\varkappa$ zu bestimmen, ist, ein und dieselbe Lösung in zwei Kondensatoren verschiedener Größe zu untersuchen, worauf man wieder $\varkappa$ aus dem Ausschlagsverhältnis nach Gl. (4) und (5) berechnen kann; auch hierbei ist natürlich die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante erforderlich. Arbeitet man dabei in dem Gebiete weit rechts des Minimums, wo die Dielektrizitätskonstante keinen merklichen Einfluß auf die Ausschlagsgröße mehr besitzt, so ist das Verfahren das übliche, mittels dessen man das Eigendekrement eines Schwingungskreises durch Einschalten bekannter Widerstände bestimmt, da in diesem Gebiet der Elektrolytkondensator im wesentlichen als Ohmscher Widerstand wirkt. Das nämliche erhält man durch Vergleichung verschiedener Drahtwiderstände von bekannten Induktivitäten.

Die Unsicherheit, mit denen der so gefundene Wert von $\varkappa$ behaftet ist, macht sich, wie dies der Vergleich der Tabb. 1 und 2 zeigt, bei der Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten um so weniger geltend, je kleiner der zu den Messungen verwendete Kondensator gewählt ist.

Vergleich der Dekrements- und der Resonanzmethode

Wir hatten eingangs dieser Untersuchung darauf hingewiesen, daß die von uns zuerst zu Messungen herangezogene „Dekrementsmethode“ der bisher meistens verwendeten „Resonanzmethode“ für die Untersuchung gut leitender Substanzen erheblich überlegen ist. Dies soll im nachstehenden durch einen Vergleich mit der zweiten Drudeschen Anordnung dargetan werden. Dadurch erübrigen sich weitere Vergleiche mit Abänderungen dieses Verfahrens, die dasselbe, wie die Anordnung von Walden, Ulich und Werner zwar durch die Benutzung neuerer Hilfsmittel, aber keineswegs in prinzipieller Hinsicht übertreffen.

Der Drudeschen Methode[1]) liegt bekanntlich folgende Betrachtung zugrunde. Ein beiderseits durch vollkommen reflektierende Brücken begrenztes Paralleldrahtsystem sei so bemessen, daß bei Resonanz mit der Erregerschwingung gerade eine halbe Wellenlänge darauf zustande kommt. Wird nun eine der Brücken durch den mit der zu untersuchenden Lösung gefüllten Kondensator ersetzt, so muß das System um eine bestimmte Strecke l verlängert werden, damit wieder Resonanz eintritt. Die Größe dieser Verschiebung l, die zwischen $l = 0$ bei großem Kondensator bzw. sehr gutem Leitvermögen und $l = \frac{\lambda}{4}$ bei äußerst kleiner Kapazität und fehlendem Leitvermögen liegt, ist bestimmt durch die Apparatkonstante K, die den Einfluß des Paralleldrahtsystems darstellt, sowie durch die Größe des verwendeten Kondensators $\mathfrak{C}$ und durch die Dielektrizitätskonstante ε und das Leitvermögen σ der ihn erfüllenden Lösung. Nach Drudes Gl. [16][2]) ist

$$(8) \qquad \operatorname{tg} \frac{4\pi l}{\lambda} = \frac{2b}{a^2 + b^2 - 1}; \qquad 0 < l < \frac{\lambda}{4}$$

Die hierin vorkommenden Größen a und b sind durch das Drudesche Gleichungspaar (13) gegeben und drücken sich mittels der von uns benutzten Bezeichnungen aus durch

$$a = \frac{4\pi c \sigma \mathfrak{C} 10^{-9}}{K}; \qquad b = \frac{2\pi\varepsilon\mathfrak{C}}{K\lambda}$$

wobei $\mathfrak{C}$ in elektrostatischen Einheiten, σ in (Ohm cm^{-1}) gemessen werden. Bei Drude ist der Ausdruck für a etwas komplizierter, da er noch ein vom Dämpfungsfaktor der Erregerwelle abhängiges Glied enthält, das bei Verwendung ungedämpfter Schwingungen in Wegfall kommt. Von unserem Ansatz aus erhält man die Gl. (8) unmittelbar aus Gl. (3') als

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha\beta)^2 + (\alpha\gamma)^2 - 1}$$

bzw. wenn man statt β und γ die Ausdrücke für β' und γ' einführt, in noch etwas strengerer Form, bei der der Einfluß der Widerstandsdämpfung im System auf die Verlängerung mit berücksichtigt ist; praktisch kommt derselbe jedoch nicht in Betracht.

1) A. a. O., S. 468.
2) A. a. O., S. 479.

Es möge nun die gleiche Versuchsanordnung betrachtet werden, wie sie den Tabb. 1 bzw. 2 zugrunde gelegt war. Dann wird $a = 3768\,\sigma\,\mathfrak{C}$ und $b = 0{,}628\,\varepsilon\,\mathfrak{C}$. Tab. (3) enthält die aus Gl. (8) berechneten Verschiebungen l für verschiedene σ-Werte bei $\mathfrak{C} = 1$ bzw. $= 0{,}1$, wenn $\varepsilon = 80$ bzw. $= 50$ angenommen wird.

Tabelle 3

σ	$\mathfrak{C} = 0{,}1$ cm			$\mathfrak{C} = 1$ cm		
	l_{80}	l_{50}	$l_{50} : l_{80}$	l_{80}	l_{50}	$l_{50} : l_{80}$
$1 \cdot 10^{-4}$	31,27 mm	49,03 mm	1,57	3,17 mm	5,07 mm	1,60
$5 \cdot 10^{-4}$	31,23 „	48,87 „	1,56			
$1 \cdot 10^{-3}$	31,11 „	48,45 „	1,555	3,15 „	5,00 „	1,585
$3 \cdot 10^{-3}$	29,84 „	44,10 „	1,55			
$5 \cdot 10^{-3}$	27,61 „	37,24 „	1,35	2,78 „	3,73 „	1,34
$7 \cdot 10^{-3}$	24,79 „	30,05 „	1,21			
$1 \cdot 10^{-2}$	20,27 „	21,16 „	1,04	2,04 „	2,08 „	1,02

Aus Gl. (8) ergibt sich, daß beim Vergleich von isolierenden Substanzen bei nicht zu kleinem Werte von $\mathfrak{C}$ die Verschiebungen l sich umgekehrt verhalten wie die Dielektrizitätskonstanten, was bei einer Kapazität $\mathfrak{C} = 1$ cm noch bis zu einem Leitvermögen $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}$ sehr nahe gilt. Bei hohen Werten von σ wird in (8) a^2 groß gegen $b^2 - 1$; dann verhalten sich die Verschiebungen direkt wie die Dielektrizitätskonstanten. Indessen kommt diesem Falle keine praktische Bedeutung zu, da dann die Verschiebungen so klein werden, daß ihre genaue Bestimmung unmöglich wird.

Vergleicht man die Verhältnisse $l_{50} : l_{80}$, welche ein Maß für die Empfindlichkeit des Verfahrens geben, mit den Ausschlagsverhältnissen $\Phi_{80} : \Phi_{50}$ der Tabb. 1 und 2, so ersieht man sofort die prinzipielle Überlegenheit der Dekrementsmethode im Gebiete der gut leitenden Lösungen.

Nun könnte diese prinzipielle Überlegenheit ganz oder teilweise ausgeglichen werden durch eine wesentlich höhere Einstellgenauigkeit auf Seite der Resonanzmethode. In dem Bereiche sehr kleiner Leitfähigkeiten ist dies auch der Fall, aber nicht mehr in dem in der Tab. 3 enthaltenen. Denn es wird die Genauigkeit, mit der sich diese an sich schon kleinen Verschiebungsdifferenzen messen lassen, um so geringer, je

größer die Dämpfung des Systems, d. h. für den betrachteten Leitfähigkeitsbezirk, je höher das Leitvermögen wird.

Bei der Diskussion des Dämpfungseinflusses auf die Einstellgenauigkeit der Resonanzlage beschränken wir uns auf die Verhältnisse der Tab. 2, die für eine Kondensatorkapazität $\mathfrak{C} = 0{,}1$ berechnet sind; bei größerer Kapazität sind die Dekremente kleiner, aber, wie Tab. 3 zeigt, auch die Verschiebungen l; eine wesentliche Beeinflussung der Meßgenauigkeit durch Ändern von $\mathfrak{C}$ ist nicht möglich.

Für die Brauchbarkeit des Resonanzverfahrens ist maßgebend die Schärfe, mit der der Maximalausschlag festgestellt werden kann; wir wollen dabei unter der Resonanzschärfe die Kleinheit der Verschiebung verstehen, die den Resonanzausschlag um 1 Proz. vermindert, indem wir annehmen, daß wir ihn auf diesen Betrag genau bestimmen können. Diese Festsetzung ist willkürlich, erlaubt aber einen unmittelbaren Vergleich der beiden Methoden.

Diese Resonanzschärfe läßt sich direkt aus Tabellen[1]) entnehmen, wie solche für die Auswertung von Resonanzkurven aufgestellt sind. Um die genannte Ausschlagsverminderung zu bewirken, ist eine Verstimmung von $x = \mathfrak{d}/62{,}5$ Proz. der Eigenwellenlänge des Systems erforderlich, wobei $\mathfrak{d}$ sein Dekrement bedeutet. Die den einzelnen Leitfähigkeiten entsprechenden Dekremente erhält man in bekannter Weise[2]) aus der Definition von η bzw. $x\eta$ als Amplitudenverhältnis gemäß Gl. (3). Auf diese Weise berechnet man für $\sigma = 1 \cdot 10^{-2}$ bei $\varepsilon = 80$ ein Dekrement $\mathfrak{d} = 0{,}2$ und $\mathfrak{d} = 0{,}32$ für $\varepsilon = 50$. Um im letzteren Falle eine Ausschlagsverminderung von 1 Proz. zu erhalten, ist bei konstant gehaltenem Dekrement eine Verschiebung von 2,6 mm bei 50 cm Systemlänge nötig, während nach Tab. 3 nur eine Verschiebung von 0,9 mm erfolgt bei einer Dielektrizitätskonstantenänderung von $\varepsilon = 50$ auf $\varepsilon = 80$; d. h. es könnte erst eine Änderung von ε von über 100 Proz. mit Sicherheit erkannt werden. Bei der Dekrementsmethode hingegen wird, wenn man eine Meßgenauigkeit für die Aus-

1) Vgl. z. B. H. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, Tab. XI oder Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen, Tab. XVIII.

2) $\frac{1}{\eta}$ bzw. $\frac{1}{x\eta} = e^{-\mathfrak{d}}$.

schlagsgröße von 1 Proz. zugrunde legt, nach Tab. 2 das Ausschlagsverhältnis mit einer Genauigkeit von mindestens 2 Proz. erhalten und das Dielektrizitätskonstantenverhältnis wegen der nahezu quadratischen Abhängigkeit des Ausschlages von ε in diesem Bezirk, mit mindestens 1 Proz. Mit abnehmendem Leitvermögen bessern sich natürlich die Verhältnisse immer mehr für die Resonanzmethode, jedoch erreicht diese die Genauigkeit der Dekrementsmethode erst bei $\sigma = \text{cc. } 2 \cdot 10^{-4}$, um sie bei noch geringeren schließlich zu übertreffen.

Haben wir bisher die Überlegenheit des Dekrementsverfahrens für die Vergleichung gut leitender Lösungen rein an Hand rechnerischer Ergebnisse dargetan, so können wir noch auf einen weiteren Vorzug, der sich bei Beachtung der Versuchsbedingungen ergibt, hinweisen. Die Anwendung der Resonanzmethode erfordert eine möglichst gute Konstanz der Erregerfrequenz, die bisher für so kurze ungedämpfte Wellen nicht leicht zu erreichen ist. Die Sicherheit der nach unserem Verfahren erhaltenen Ergebnisse hingegen wird durch etwaige Schwankungen viel weniger beeinträchtigt, denn, wie Gl. (4') erkennen läßt, wird das Ausschlagsverhältnis bei Vergleichung zweier Lösungen durch geringe Wellenlängenänderungen kaum merklich beeinflußt.

Zusammenfassend kann man auf Grund der vorstehenden Betrachtungen sagen, daß das von uns erstmalig angegebene Dekrementsverfahren sich speziell zur Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten verhältnismäßig gut leitender Substanzen eignet und zwar bis zu wesentlich höheren Leitfähigkeiten, als es nach den bisher verwendeten Methoden möglich war. Als obere Leitfähigkeitsgrenze, die aber nur durch technische Schwierigkeiten bedingt ist, kann man den Wert $\sigma = 0{,}1$ angeben, wobei hervorgehoben werden muß, daß einigermaßen genaue Messungen nur bis zur Hälfte des genannten Wertes ausführbar erscheinen.

In einem demnächst erscheinenden zweiten Teil soll über die praktisch angewendete Versuchsanordnung und die damit erhaltenen Ergebnisse berichtet werden.

Kiel, Physikal. Institut der Universität, im April 1926.

(Eingegangen 11. April 1926.)

6. *Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff“*[1]*; von Ernst Schneider*

Auf Seite 201 hat sich versehentlich in den Tabellen ein Fehler eingeschlichen (bei dem Ausgleichen). Die richtigen Werte lauten:

Tabelle 3

Draht 1. Luft

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
1	7,70	2,554	2,554
2	25,50	2,731	2,725
3	27,85	2,744	2,748
4	42,85	2,895	2,893
5	25,50	2,721	2,725

$k_0 = 2{,}478 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}005 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00391$.

Tabelle 4

Draht 1. Wasserstoff

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
6	7,15	17,83	17,82
7	28,15	18,86	18,83
8	41,85	19,51	19,49
9	27,43	18,75	18,80

$k_0 = 17{,}47 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}04 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00277$.

Tabelle 5

Draht 2. Luft

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k = 10^4$ ber
10	9,00	2,536	2,536
11	33,35	2,775	2,775
12	40,00	2,840	2,840

$k_0 = 2{,}448 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}001 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00400$.

1) E. Schneider, Ann. d. Phys. 79. S. 177. 1926.

Die Zusammenstellung auf Seite 203 muß lauten:

	Dicker Draht	Dünner Draht
Luft (kohlensäurefrei):		
Weber	$2{,}379 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . .	$2{,}478 \cdot 10^{-4}$	$2{,}448 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff:		
Weber	$17{,}44 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . .	$17{,}47 \cdot 10^{-4}$	$17{,}52 \cdot 10^{-4}$

Für den Temperaturkoeffizienten wurde gefunden:

	Dicker Draht	Dünner Draht
Luft (kohlensäurefrei):		
Weber	0,00365	—
Schneider . .	0,00391	0,00400
Wasserstoff:		
Weber	0,00280	—
Schneider . .	0,00277	0,00265

Unter VI. 3 ist hinzuzufügen: Der Einfluß auf Wasserstoff beträgt etwa 3 Prom., liegt also gerade an der Grenze der Meßgenauigkeit.

(Eingegangen 29. April 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926 № 11

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Über die Wiederholung des Harress-Sagnacschen Versuches;* von *B. Pogány*

(Vorläufige Mitteilung[1])

(Hierzu Tafel II und III)

F. Harress[2]) hat in seiner, im Jahre 1911 erschienenen Dissertation die Ergebnisse seiner Untersuchungen, betreffend die Fortpflanzung des Lichtes in einem rotierenden Glaskörper mitgeteilt. Einen analogen Versuch stellte zwei Jahre später Sagnac[3]) an mit dem Unterschied, daß das Licht sich dabei nicht in Glas, sondern in Luft fortpflanzte. Die von Harress veröffentlichte Theorie des Versuches wurde von P. Harzer[4]) bzw. A. Einstein[5]) berichtigt und die Theorie beider Versuche wurde im Zusammenhange mit derjenigen des Fizeauschen und Zeemanschen Versuches zusammenfassend von M. von Laue[6]) dargestellt. Auf Grund der berichtigten Theorie wurden die Harressschen Ergebnisse von O. Knopf[7]) neu bearbeitet.

Das theoretische Ergebnis ist äußerst einfach. Auf der Peripherie eines in einem mit der Erde verbundenen Koordinatensystem ruhenden, geschlossenen Polygons laufe in einem beliebigen Medium von zwei kohärenten Lichtbündeln das eine in der einen, das andere in der entgegengesetzten Richtung herum. Nachdem beide Bündel diesen geschlossenen Lichtweg einmal durchlaufen haben, werden sie zur Interferenz gebracht. Die so entstehende Lage der Interferenzstreifen in bezug auf ein Fadenkreuz nennen wir die Nullage. Rotiert

1) Ein Bericht hierüber wurde der III. Klasse d. Ung. Akad. vorgelegt.

2) F. Harress, Inaug.-Diss. Jena 1911.

3) G. Sagnac, Journal d. Phys. (5) 4. S. 177. 1914.

4) P. Harzer, Astron. Nachr. 198. S. 377 und 199. S. 10. 1914.

5) A. Einstein, Astron. Nachr. 199. S. 9 u. 47. 1914.

6) M. von Laue, Ann. d. Phys. 62. S. 448. 1920.

7) O. Knopf, Ann. d. Phys. 62. S. 389. 1920.

nun das Polygon um eine Achse, die vom Lichtweg umschlossen wird, mit der Winkelgeschwindigkeit ω und bezeichnen wir die Fläche der Projektion des Polygons auf die zur Drehachse senkrechte Ebene mit F, so verschieben sich während der Rotation die Interferenzstreifen relativ zur Nullage um den in Streifenbreiten gemessenen Betrag:

$$\Delta = \frac{4\omega F}{\lambda c} \tag{1}$$

wo λ die im Vakuum gemessene Lichtwellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Zu der Formel (1) ist zu bemerken: 1. daß bei ihrer Ableitung der Einfluß von Beschleunigungen vernachlässigt wurde. W. Wien[1]) hat durch eine einfache Überlegung gezeigt, daß man auf Grund der allgemeinen Relativitätstheorie dazu berechtigt ist, 2. daß, wie ersichtlich, die Streifenverschiebung von der Substanz, in welcher sich das Licht fortpflanzt, unabhängig ist.

Bei den messenden Versuchen konnte Harress mit seinem Apparat eine Winkelgeschwindigkeit von etwa 750 Touren pro Minute erreichen; dabei ergab sich etwa $\Delta = 0{,}2$, also verschoben sich die Streifen bei Linksdrehung gegenüber ihrer Lage bei einer Rechtsdrehung um etwa $2\Delta = 0{,}4$. Sagnac arbeitete mit einer maximalen Geschwindigkeit von 120 Touren pro Minute, wobei etwa $2\Delta = 0{,}07$ war. Die Beurteilung der Meßgenauigkeit von Sagnac ist schwer, denn es sind bloß die Resultate von 4 Messungen mitgeteilt. Jedenfalls rotierte der Apparat so langsam, daß der Effekt an und für sich klein war. Er benützte das weiße Licht einer kleinen Glühlampe. Die Bestimmung der in die Formel (1) eingehenden Wellenlänge geschah durch Vergleichung der Streifenbreiten des bei ruhendem Apparat mit der Glühlampe und mit einer Hg-Linie gewonnenen Interferenzen. Über die Stabilität seines Apparates äußert sich Sagnac in dem Abschnitt: „Précautions á prendre" wie folgt: „Cette orientation (der bewegten Interferenzstreifen) diffère de l'orientation relative au repos et on a trouvé utile de dérégler d'avance légèrement, . . ., de façon que les franges soient un peu inclinées dans le sens convenable quand le plateau est au repos. Les franges se redressent quand le

1) M. von Laue, a. a. O. S. 456.

plateau tourne et deviennent verticales pour une fréquence convenable."

Die einzelnen Messungen von Harress bezüglich Δ zeigen untereinander Abweichungen von 10 bis 18%. Es wurde deshalb von den Herren M. von Laue und M. Wien eine Wiederholung des Versuches angeregt. Die Mittel dazu wurden teils von der Notgemeinschaft, im wesentlichen aber von der Firma Zeiss bereitgestellt, die Apparate wurden im Zeisswerk in Jena gebaut und der Versuch daselbst ausgeführt.

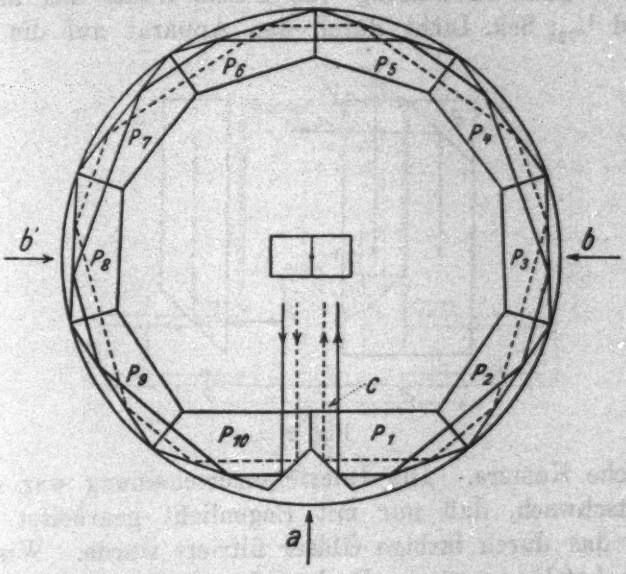


Fig. 1

Um die Gesichtspunkte, die bei der Neukonstruktion des Harressschen Apparates berücksichtigt wurden, klar hervortreten zu lassen, möchte ich mit einigen Worten auf den ursprünglichen Apparat von Harress eingehen. Der horizontale Grundriß des Apparates ist in Fig. 1 zu sehen. Das Licht lief in den Prismen P_1—P_{10} herum. Die Einführung des Lichtes und die Trennung in zwei kohärente Bündel geschah im mittleren Prismenkörper, das, in der Richtung der Pfeile a und b betrachtet, in Figg. 2a und 2b zu sehen ist. Die Einstellung der Interferenzen, bzw. die Regulierung von deren Breite und Orientierung geschah durch das Justierprisma P_7

das mit Hilfe dreier Schrauben um einen Punkt drehbar war. Das Licht trat während einer Umdrehung bloß in zwei Azimuten des Apparates, in der Richtung der Pfeile b und b' horizontal in den Apparat ein. Nachdem die beiden kohärenten Bündel den Weg im Prismenkranz einmal zurückgelegt haben, wurden sie an der halbdurchlässigen Silberschicht im Apparat wieder vereinigt und verließen sodann in Richtung der Drehachse den Apparat, um in die photographische Kamera zu gelangen. Die Öffnung des Apparates war etwa $^1/_4$ Grad. Während einer Umdrehung von T Sek. Dauer fiel also nur während $^1/_{720}$ Sek. Licht durch den Apparat auf die photo-

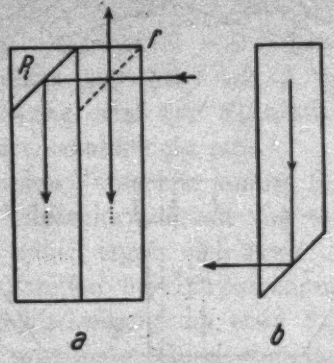


Fig. 2

graphische Kamera. Die Interferenzerscheinung war deshalb so lichtschwach, daß nur mit Bogenlicht gearbeitet werden konnte, das durch farbige Gläser filtriert wurde. Wie schon erwähnt, hat Harress eine Drehgeschwindigkeit von 750 Touren pro Minute erreicht. Bei größeren Geschwindigkeiten wurden die Interferenzen unscharf.

Bei der Sagnacschen Anordnung hat sowohl die Lichtquelle, eine kleine Glühbirne, als auch die Kamera an der Rotation teilgenommen.

Bei der Wiederholung des Harressschen Versuches trachtete ich nun danach, bei unveränderter Interferometerfläche die Drehgeschwindigkeit so weit zu steigern, daß 2Δ nahezu 1 werde. Dazu braucht man bei dem Harressschen Apparat etwa 1600 Touren pro Minute. Nun verschwanden aber nach Harress' Beobachtung die Interferenzen oberhalb 750 Touren pro Minute. Dafür konnten zwei Gründe ver-

antwortlich gemacht werden; erstens die bei höheren Tourenzahlen eintretenden Erschütterungen des Apparates, an denen die photographische Kamera nicht teilnahm, und zweitens durch die Zentrifugalkraft bewirkte Verlagerungen der das Licht reflektierenden Prismen. Um diese Gründe auszuschalten, wurde der Vorschlag gemacht, den Apparat mit „fliegender Welle" zu bauen und das Innere mit einer Flüssigkeit auszufüllen, deren Dichte identisch ist mit derjenigen der Prismen, wodurch die Zentrifugalkräfte ausgeschaltet werden. Die

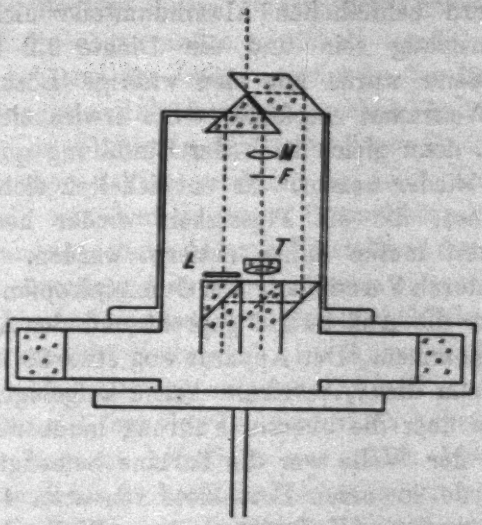


Fig. 3

kritische Tourenzahl der fliegenden Welle muß natürlich weit unterhalb der zu erreichenden Geschwindigkeit von 1600 Touren pro Minute liegen. Gleichzeitig wollte ich monochromatisches Licht anwenden. Da eine Quarz-Hg-Bogenlampe in den Apparat wohl nicht gut eingebaut werden kann, habe ich die Anordnung so gewählt, daß die Lichtquelle ruht und das Licht längs der Drehachse, also dauernd in den Apparat eintritt, die photographische Kamera dagegen, wie bei Sagnac, an der Rotation teilnimmt. Die Interferometeroptik war zunächst identisch mit derjenigen des Harressschen Apparates. Die photographische Kamera wurde oben angebaut (Fig. 3). Das parallele Licht trat längs der punktierten Linie in den Apparat. Die Interferenzen entstanden in der Brennebene *F*

des Tessars *T*. Daselbst war eine Glasplatte mit eingeritzten Meßmarken angebracht. Die Interferenzen wurden dann samt den Meßmarken durch das Mikroplanar *M* (Brennweite 2 cm) auf die photographische Platte *L* abgebildet. Wegen der Flüssigkeitsfüllung fiel die totale Reflexion an den Außenflächen der Prismen P_1—P_{10} (Fig. 1) weg und man mußte deshalb diese Flächen versilbern. Die zur Füllung verwendete Flüssigkeit durfte diese Versilberung und die innere Wand des aus Siemens-Martinstahl bestehenden Apparates, sowie die im Innern befindlichen Aluminiumteile nicht angreifen, mußte durchsichtig sein und die Dichte 3,2 haben. Von chemischer Seite wurde mir eine wäßrige Lösung von Cadmium-Boro-Wolframat empfohlen. Sie erwies sich jedoch als unbrauchbar, denn gleich nach der Einfüllung quoll sie durch das Fülloch wieder heraus. Es entwickelten sich im Apparat scheinbar Gase, die die Flüssigkeit wieder herausdrängten. Die Flüssigkeit mußte daher entfernt werden. Die Prismen wurden nun durch Vermittlung von Gummipfropfen mit kräftigen Schrauben an die Außenwand gepreßt und der Apparat so in Gebrauch genommen. Der Apparat wog etwa 80 kg und wurde auf eine 16 mm dicke, vertikale Achse aufgelegt, welche ungefähr 50 cm über die oberste Führung herausragte. An das untere Ende der Welle war die Turbine befestigt. Der ganze Apparat wurde in einen Betonklotz von etwa 4 Tonnen eingebaut und war im Kellerraum des „Wolkenkratzers" der Zeisswerke untergebracht. In der obersten Etage befand sich der Wasserbehälter. Der Wasserdruck betrug im Kellerraum etwa $4^1/_2$ Atmosphären. Zur Messung der Drehgeschwindigkeit wurde auf einen Chronographenstreifen einerseits jede hundertste Drehung des Apparates, andererseits die Sekundensignale der Sternzeituhr der Zeiss-Sternwarte registriert. Die kritische Tourenzahl des Apparates betrug etwa 600 pro Minute. Mit 1600 Touren pro Minute rotierte der Apparat tadellos, jedoch beim Durchgang durch die kritische Tourenzahl erleidete er derartige Erschütterungen, daß die Optik zugrunde ging. Um das zu vermeiden, versuchte ich, statt der Glasprismen Stahlspiegel einzubauen. Der für Spiegel besonders geeignete Kruppsche Spezialstahl konnte damals nicht beschafft werden. Es wurde also versucht, die Spiegel aus Siemens-Martinstahl her-

zustellen. Leider gelang es nicht, im Format 4×12 cm wirklich ebene Spiegel von mindestens 1500 m Brennweite herzustellen. Die Spiegel hatten in verschiedenen Azimuten verschiedene und erheblich kleinere Brennweiten, die Interferenzen waren bei den großen Einfallswinkeln unscharf und verschwommen.

Ich mußte deshalb zu den Glasprismen zurückkehren und den Apparat unten und oben mit einer starren Drehachse versehen. Die obere Achse wurde zwecks Einführung des Lichtes durchbohrt. Gleichzeitig erhielt die photographische Kamera eine flachere Form, indem der Lichtweg vermittelst Prismen um die obere Achse gewickelt wurde. Eine weitere Verbesserung betraf die Justieranordnung des Interferometers. Die Einstellung der Interferenzen geschah bislang durch das Prisma P_i. Die Fixierung der Lage dieses Prismas mit Hilfe dreier Schrauben schien unsicher zu sein. Das Prisma P_i wurde deshalb mit dem mittleren Prismenkörper ein für allemal fest zusammengebaut und zur Einstellung der Interferenzen eine andere Anordnung in den Lichtweg eingeschaltet. Diese Anordnung bestand aus zwei kreisförmigen Glaskeilen von 4 cm Durchmesser und 3° Keilwinkel. Die Anordnung wurde bei C (s. Fig. 1) in den Lichtweg eingeschaltet und so montiert, daß jeder Keil für sich um den Lichtstrahl als Achse drehbar und in beliebiger Lage zu befestigen war. Man konnte also den Keilwinkel von 0 bis 6° kontinuierlich verändern und die dickste Stelle des Keiles in ein beliebiges Azimut um den Strahl bringen. Man konnte dadurch Breite und Orientierung der Interferenzen nach Belieben verändern. Da die Strahlrichtung an der Stelle C der Zentrifugalkraft parallel ist, so erfolgt die Drehbewegung, durch welche die Streifenbreite und die Streifenrichtung eingestellt werden, in einer zur Zentrifugalkraft senkrechten Ebene. Die Zentrifugalkraft kann also im Sinne dieser Drehung kein Drehmoment ausüben. An der Wand der photographischen Kamera wurde ein Loch von etwa 1 cm Durchmesser gebohrt; durch dieses Loch konnte das Licht, das sonst auf die Platte fiel, mittels eines, zwischen dem Tessar und dessen Brennebene angebrachten Prismas aus dem Apparat herausgeführt werden. Waren die Interferenzen parallel der Drehebene orientiert, so konnten sie durch dieses Loch mit einem, auf die Brennebene des Tessars eingestellten Fernrohr

auch während der Rotation betrachtet werden. Wurden die Interferenzen durch dieses Loch visuell betrachtet, so konnte man bei 650—700 Touren pro Minute das Verschwinden der Interferenzen beobachten. Bei derartiger visueller Betrachtung müssen die Interferenzen naturgemäß auch dann verschwinden, wenn sie aus ihrer horizontalen Lage infolge der Verlagerung einer reflektierenden Prismenfläche herausgedreht werden. Aufnahmen, die mit der mitrotierenden Kamera gemacht wurden, zeigten nun, daß dieses anfängliche Verschwinden der Interferenzen tatsächlich darauf beruht, daß die Streifen aus ihrer horizontalen Lage herausgedreht wurden, wobei auch ihre Breite zunahm. Bei noch größeren Geschwindigkeiten, bei 800—850 Touren pro Minute, wurden die Interferenzen auch auf den mitrotierenden Platten unscharf und verschwanden schließlich gänzlich. Es war jedoch bemerkenswert, daß ihre Orientierung und Breite während dieses Unscharfwerdens fast unverändert blieb. Daraus war zu schließen, daß dieses Verschwinden der Interferenzen nicht auf einer Verlagerung einer reflektierenden Prismenfläche beruht. Denn ändert man die Lage einer solchen, oder was auf dasselbe hinauskommt, dreht man den Justierkeil bei *C* und bringt man die Interferenzen dadurch zum Verschwinden, so ändert sich dabei notwendigerweise die Streifenbreite, indem sie 0 oder so groß wird, daß im Gesichtsfeld keine Streifen mehr wahrgenommen werden. Die Bilder der unscharfen Interferenzen sahen genau so aus, wie die Aufnahmen, die ich bei ruhendem Apparat mit den astigmatisch reflektierenden Stahlspiegeln erhielt. Es lag deshalb die Vermutung nahe, daß das schließliche Verschwinden der Interferenzen darauf beruht, daß die Prismen, die trotz sauberster Bearbeitung der Auflageflächen schließlich doch nur auf drei Punkten aufgelegen sind, durch die Zentrifugalkraft durchgebogen werden und also astigmatisch reflektieren. Dazu ist zu bemerken, daß ein Prisma von rund 0,6 kg Gewicht durch die Zentrifugalkraft mit rund 200 kg belastet wurde. Um dieses Durchbiegen der Prismen zu verhüten, wurde der Zwischenraum zwischen den Prismen und ihren Auflageflächen mit einem große Belastung aushaltenden Kitt ausgefüllt. Die Prismenflächen wurden mit Bleiglätte-Glycerinkitt äußerst dünn überstrichen und so an die Außenwand ge-

preßt. Dieser Kitt hat die an ihn geknüpften Hoffnungen erfüllt. Nachdem die Prismen in der oben beschriebenen Weise vermittelst des Kittes befestigt waren, erhielt ich selbst bei 2000 Touren pro Minute tadellos scharfe Interferenzen. Endgültige Messungen wurden jedoch auch mit diesem Apparat noch nicht gemacht, denn die Streifenbreite bei Bewegung unterschied sich von derjenigen bei Ruhe um mehrere Prozent der Streifenbreite.

Es wurde deshalb auf Grund aller bisherigen Erfahrungen der Bau eines dritten Apparates beschlossen. Bei heruntergenommener Deckplatte, von oben betrachtet, ist der Apparat auf Fig. 4 zu sehen. Die Anzahl der reflektierenden Flächen wurde auf ein Minimum reduziert. Es wurden bloß vier Spiegel in Anwendung gebracht und deren Befestigung mit der größten Sorgfalt ausgeführt. Das Licht trat längs der Drehachse, von oben kommend, durch die Öffnung O in den mittleren Prismenkörper P_1 des Apparates. Auf einer halbdurchlässigen Silberschicht wurde es in zwei kohärente Bündel getrennt, welche, aus P_1 heraustretend, auf das Prisma P fielen. Von da aus wurde das eine Bündel nach rechts auf den Spiegel S_1, das andere nach links auf den Spiegel S_4 reflektiert. Die vom Licht im Interferometer umlaufene Fläche war, abgesehen von dem in Abzug zu bringenden Parallelogramm zwischen P und P_1, ein Quadrat von etwa 353 mm Seitenlänge, in dessen Ecken die unter 45° reflektierenden Spiegel angebracht waren. Nachdem die zwei kohärenten Bündel das Quadrat einmal umlaufen haben, wurden sie auf der halbdurchlässigen Silberschicht in P_1 wieder vereinigt und zur Interferenz gebracht. Die Interferenzen entstanden in der Brennebene F des Tessars T. Daselbst war eine dünne Glasplatte mit eingeritzten Meßmarken angebracht. Die Interferenzen wurden samt diesen Meßmarken durch das Mikroplanarobjektiv M (Brennweite 8 mm) auf die photographische Platte der Kamera K abgebildet. Die zwei Justierkeile sind bei J angebracht. Die kreisförmigen Glasspiegel sind 14 mm dick und haben einen Durchmesser von 5 cm. Auf ihrer Rückseite in der Mitte war ein Zapfen aufgeschliffen. Die Vorderseite war eben, die Rückseite, vom Zapfen abgesehen, eine Kugelfläche von 26 cm Radius. Die Innenfläche des aus Siemens-Martinstahl hergestellten, massiven

Ringes *RR*, mit 5×6 cm Querschnitt war ebenfalls eine solche Kugelfläche von 26 cm Radius. An entsprechenden vier Punkten wurden für die Spiegelzapfen vier Bohrungen im Ringe *RR* angebracht. Indem die Zapfen in diese Bohrungen versenkt wurden, legten sich die kugeligen Rückflächen der Spiegel vollkommen an die kugelige Innenfläche des Ringes *RR* an. Die Spiegel wurden dann justiert, an den Ring zementiert und erhielten schließlich eine Oberflächenversilberung. Da ein Teil des Interferometers, nämlich die vier Spiegel, am Ringe *RR* befestigt waren, der andere Teil jedoch, nämlich die halbdurchlässige Silberschicht bzw. das Prisma *P*, an der Grund- und Deckplatte des Apparates, so mußte für eine äußerst starre Verbindung des Ringes mit den Platten Sorge getragen werden. Die Versteifung geschah durch 18 Paar eingeschliffene und mit Schrauben anziehbare Konusse. Außer den Konussen waren noch 18 Paar kräftige Schrauben vorhanden. Die hierdurch erzielte Versteifung war derart vollkommen, daß, wenn man nach erfolgter Justierung den Apparat auseinandernahm und wieder zusammenbaute, die Interferenzen sofort, ohne jedes weitere Justieren erschienen. Ziemlich große Mühe bereitete die entsprechende Befestigung der Fassung des Prismas *P*. Dieselbe hatte bei 1500 Touren eine Zentrifugalkraft von rund 500 kg auszuhalten. Nach mannigfachen Versuchen kam ich mit sehr kräftigen, eingeschliffenen Konussen zum Ziele.

Die fertig zusammengebaute Anordnung ist in Fig. 5 zu sehen. *L* ist die Heraeussche Quarzquecksilberlampe, dessen Licht durch die Linse L_1 auf das Diaphragma *D* konzentriert wurde. Der Durchmesser des letzteren betrug 0,5 mm. Hinter *D* war ein Lichtfilter aus etwa 1 cm dickem Didymglas und dünnem grünen Glas angebracht, der aus dem Hg-Spektrum nur die grüne Quecksilberlinie durchließ. Das vom Tessar *To* parallel gemachte Licht wurde vom Pentaprisma Pe_1 senkrecht zur Drehachse nach vorn geworfen. In dem Schnittpunkt der Achse dieses Bündels mit der Drehachse ist das Pentaprisma Pe_2 angebracht, das das Licht längs der Drehachse senkrecht nach unten in den Apparat wirft. *C* ist der Tourenzähler, von ihm führt ein Kabel zum Chronographen. T_1 ist die eine, T_2 die andere, in entgegengesetzte Richtung drehende Turbine, welche beide auf der Achse befestigt waren. Einfaches Umschalten

gestattete das Wechseln der Rotationsrichtung. *V* ist das Rohr der Wasserleitung.

Mit diesem Apparat wurden im Laufe des Sommers 1925 messende Aufnahmen gemacht. Solche Aufnahmen sind in Originalgröße in Fig. 6 zu sehen. Die Expositionszeit betrug 6 Min. Aufnahme 108 und 109 wurden mit der Rechts- bzw. Linksturbine bei etwa 1200 Touren pro Minute gemacht. Die Aufnahme 86 bezieht sich auf 1500, diejenige auf Fig. 7 auf 2000 Touren pro Minute. Auf den Aufnahmen 108 und 109 bezeichnen die vertikalen Pfeile die Richtung der Verschiebung der Interferenzen. Die links angebrachten kurzen, horizontalen Pfeile weisen also auf beiden Aufnahmen auf denselben Interferenzstreifen.

Da unter sonst gleichen Umständen die zu messende Verschiebung der Streifenbreite proportional ist, ist die Benutzung breiter Interferenzen vorteilhaft, wenn es gelingt, die Lage der breiten Interferenzen mit derselben Genauigkeit festzustellen, wie diejenige der engen Streifen. Zu diesem Zwecke wurde die Schwärzungskurve der breiten Interferenzen photometrisch registriert.[1]) Leider waren die so erhaltenen Kurven, wie Fig. 8 zeigt, gezackt. Diese Zacken rühren von feinen Staubteilchen her, die dauernd aus der Luft auf die Meßmarkenplatte zentrifugiert und mitsamt den Interferenzen auf die photographische Platte abgebildet wurden. Das bewirkte, daß die Genauigkeit dieser Aufnahmen nicht einmal diejenige der engen Interferenzen erreichte. Ich beabsichtige deshalb, diese Aufnahmen im kommenden Sommer mit Spinnfäden als Meßmarken zu wiederholen. Daß die Spinnfäden die Rotation aushalten — es handelt sich nur um etwa 1 mm lange Stücke — davon habe ich mich schon durch Versuche überzeugt.

Nach Anbringung von verschiedenen kleineren Verbesserungen wurden die Aufnahmen gemacht, deren Ergebnisse in den folgenden Tabellen mitgeteilt werden. Die Aufnahmen 82 bis 98 wurden direkt mit Komparator, die Aufnahmen 117 bis 128 auf Grund der Schwärzungskurven nach der Methode G. Hansens ausgemessen.

---

1) Für die Registrierung bin ich Hrn. G. Hansen zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1.

Plattennummer	T_{sec}	$\bar{T}_{sec}$	b_{mm}	$\bar{b}_{mm}$	X_0	$\frac{X_{01} - X_{02}}{\bar{b}} = \Delta_{\bar{T}}$	Δ	$\Delta - \Delta_m$
82	0,04002	0,03994	1,304	1,306	− 0,010	$\frac{1,198}{1,306} = 0,917$	0,916	− 0,001
83	0,03987		1,309		− 1,208			
84	0,03994	0,04001	1,316	1,310	− 0,033	$\frac{1,189}{1,310} = 0,908$	0,908	− 0,009
85	0,04009		1,305		− 1,222			
85	0,04009	0,03990	1,305	1,309	− 1,222	$\frac{1,198}{1,309} = 0,915$	0,913	− 0,004
86	0,03971		1,313		− 0,024			
86	0,03971	0,03969	1,313	1,312	− 0,024	$\frac{1,192}{1,312} = 0,908$	0,901	− 0,016
87	0,03968		1,311		− 1,216			
87	0,03968	0,03989	1,311	1,316	− 1,216	$\frac{1,199}{1,316} = 0,911$	0,908	− 0,009
88	0,04011		1,321		− 0,017			
88	0,04011	0,04002	1,321	1,320	− 0,017	$\frac{1,211}{1,320} = 0,917$	0,917	—
89	0,03993		1,319		− 1,228			
89	0,03993	0,04002	1,319	1,320	− 1,228	$\frac{1,240}{1,320} = 0,939$	0,939	+ 0,022
90	0,04011		1,322		+ 0,012			
90	0,04011	0,04014	1,322	1,322	+ 0,012	$\frac{1,227}{1,322} = 0,928$	0,931	+ 0,014
91	0,04017		1,323		− 1,215			
93	0,03986	0,03973	1,327	1,334	− 1,183	$\frac{1,224}{1,334} = 0,917$	0,911	− 0,006
94	0,03961		1,341		+ 0,041			
95	0,03976	0,03998	1,268	1,274	− 1,179	$\frac{1,192}{1,274} = 0,935$	0,935	+ 0,018
96	0,04021		1,279		+ 0,013			
96	0,04021	0,03900	1,279	1,276	+ 0,013	$\frac{1,175}{1,276} = 0,921$	0,898	− 0,019
97	0,03780		1,273		− 1,162			
97	0,03780	0,03903	1,273	1,274	− 1,162	$\frac{1,204}{1,274} = 0,945$	0,922	+ 0,005
98	0,04026		1,275		+ 0,042			

Mittel = 0,917 = Δ_m

Tabelle 2

Plattennummer	T_{sec}	$\bar{T}_{sec}$	b_{mm}	$\bar{b}_{mm}$	X_0	$\frac{X_{01} - X_{02}}{\bar{b}} = \Delta_{\bar{T}}$	Δ	$\Delta - \Delta_m$
117	0,03993	0,04003	28,245	28,369	− 79,535	$\frac{26,193}{28,369} = 0,923$	0,924	—
118	0,04013		28,494		− 53,342			
118	0,04013	0,04006	28,494	28,520	− 53,342	$\frac{26,541}{28,520} = 0,928$	0,929	+ 0,005
119	0,03998		28,545		− 79,883			
119	0,03998	0,04000	28,545	28,574	− 79,883	$\frac{25,905}{28,574} = 0,907$	0,907	− 0,017
120	0,04002		28,603		− 53,978			
122	0,04003	0,03999	28,083	28,008	− 52,706	$\frac{25,393}{28,008} = 0,905$	0,905	− 0,019
123	0,03994		27,933		− 78,099			
123	0,03994	0,04001	27,933	28,048	− 78,099	$\frac{26,113}{28,048} = 0,931$	0,931	+ 0,007
124	0,04007		28,163		− 51,986			
124	0,04007	0,03997	28,163	28,206	− 51,986	$\frac{25,333}{28,206} = 0,898$	0,897	− 0,027
125	0,03986		28,249		− 77,319			
125	0,03986	0,03989	28,249	28,254	− 77,319	$\frac{26,157}{28,254} = 0,926$	0,923	− 0,001
126	0,03992		28,259		− 51,162			
126	0,03992	0,04003	28,259	28,348	− 51,162	$\frac{26,714}{28,348} = 0,942$	0,943	+ 0,019
127	0,04013		28,436		− 77,876			
127	0,04013	0,04025	28,436	28,326	− 77,876	$\frac{26,964}{28,326} = 0,952$	0,958	+ 0,034
128	0,04036		28,215		− 50,912			

Mittel = 0,924 = Δ_m

Bei der Ausmessung mit dem Komparator wurde auf jeden Streifen wie auch auf die Meßmarke 10mal eingestellt. Man erhält dann die Lage X_k des k-ten Streifens in bezug auf die Meßmarke. Indem man die Lage X_0 des 0-ten Streifens, sowie die Streifenbreite b einführt, erhält man Gleichungen von der Form

$$X_k = X_0 + k\,b$$

in welcher X_0 und b Unbekannte sind. Sie wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Resultate sind in den zwei Tabellen zusammengestellt.

T ist die Umdrehungszeit in Sternzeitsekunden, b die Streifenbreite in Millimeter. $\bar{T}$ und $\bar{b}$ sind die Mittelwerte für zwei miteinander kombinierte Aufnahmen entgegengesetzter Rotation. Wo zwei aufeinanderfolgende Aufnahmen nicht kombiniert wurden, bedeutet das, daß zwischen den beiden Aufnahmen entweder die Einstellung des Fadenkreuzes, oder die Orientierung, oder die Breite der Interferenzen korrigiert wurde. Der aus den Messungen sich ergebende Wert $\Delta_{\bar{T}}$ gehört zur Umdrehungszeit $\bar{T}$,

$$\Delta = \Delta_{\bar{T}} \frac{\bar{T}}{0{,}04}$$

gehört zur Umdrehungszeit $T = 0{,}04$ Sternzeitsekunden. Δ_m ist der Mittelwert der beobachteten Δ. Δ_m gehört also zur Umdrehungszeit $T = 0{,}04$ Sternzeitsekunden, oder $T = 0{,}03989$ Sek. mittlere Zeit. Bei den engen Interferenzen ist $\Delta - \Delta_m$ durchweg kleiner als 2 Proz., bei den breiten übertrifft sie an einer Stelle 3 Proz.

In den Tabellen bedeutet Δ das Zweifache der durch Formel (1) gegebenen Verschiebung, da immer zwei Aufnahmen entgegengesetzter Rotation kombiniert wurden. Den der Tabelle entsprechenden theoretischen Wert für Δ erhält man also aus

$$\Delta = \frac{8\omega F}{\lambda c}$$

Die vom Licht umlaufene Fläche ist für den Mittelstrahl

$$F = 1178 \text{ cm}^2$$

die zu $T = 0{,}03989$ Sek. gehörige Winkelgeschwindigkeit

$$\omega = 157{,}43 \frac{1}{\text{sec}}$$

substituiert man noch

$$\lambda = 546 \times 10^{-7}\ \text{cm}$$

und $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec, so erhält man

$$\Delta = 0{,}906$$

Die beobachteten Mittelwerte sind um 1,2 Proz. bzw. um nicht ganz 2 Proz. größer. Nach einer brieflichen Bemerkung Hrn. v. Laues, der ich durchaus beistimme, erscheint die Abweichung zwischen der berechneten und beobachteten (mittleren) Streifenverschiebung für die gute Übereinstimmung zwischen den Einzelbeobachtungen etwas groß.

Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen. Außer mit der grünen Hg-Linie sollen noch Aufnahmen mit anderen Wellenlängen gemacht werden. Außerdem will ich zwischen den Spiegeln S_1 und S_2 bzw. S_3 und S_4 je eine Flüssigkeitskammer einschalten, wodurch die Größe der Verschiebung nicht beeinflußt werden darf.

Der Notgemeinschaft und vor allem den Herren der Firma Zeiss, die die Ausführung der Untersuchung im Zeisswerk ermöglichten und in der zuvorkommendsten Weise förderten, besonders den Herren Dr. W. Bauersfeld und Prof. Straubel von der Geschäftsleitung und den Herren Ob.-Ing. Meyer, Ing. Büchele und Köppen vom Konstruktionsbureau möchte ich meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Besonderen Dank schulde ich Hrn. Geheimrat M. Wien für das äußerst liebenswürdige, fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und meiner vorgesetzten Behörde, dem kön. Ung. Unterrichtsministerium, das mir die Ausführung der Arbeit in Jena in dankenswerter Weise ermöglichte.

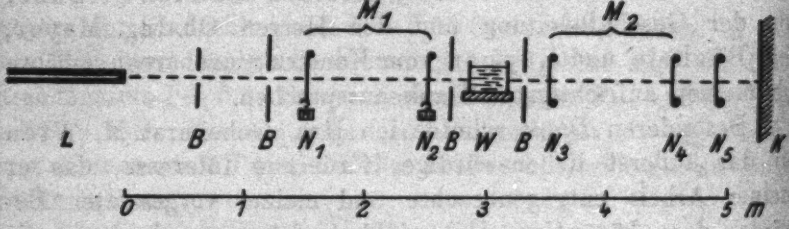
(Eingegangen 28. März 1926)

2. *Das Widerstandsgesetz schnell bewegter Kugeln in Wasser; von Wilhelm Bauer*

Im folgenden sollen die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt werden, die zur Aufstellung eines genauen Widerstandsgesetzes von Kugeln hoher Geschwindigkeit in Wasser ausgeführt wurden.

Allgemeine Versuchsanordnung

Aus einem festmontierten Gewehrlauf wurden mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten Geschosse wagerecht durch einen Wasserbehälter hindurch geschossen und der Geschwindigkeitsverlust, den die Geschosse hierbei erlitten, mittels einer elektrischen Meßvorrichtung festgestellt. Fig. 1 zeigt eine Skizze dieser Versuchsanordnung.



L = Gewehrlauf
B = Blenden zum Schutz der Meßstrecken gegen Pulvergase und Wasserspritzer
M_1 und M_2 = 1. und 2. Meßstrecke
N_1 bis N_4 = Gitter der beiden Meßstrecken
N_5 = Gitter für die automatische Schalterauslösung
W = Wasserbehälter
K = Kugelfang

Fig. 1

Der Wasserbehälter besaß zwei leicht auswechselbare Papierwände aus 0,03 mm starkem Lackpapier, die dem Geschoß beim Ein- und Austritt wenig Widerstand boten. Die Entfernung der beiden Wände voneinander ließ sich verändern,

so daß damit die Länge des Wasserweges beliebig variiert werden konnte. Das Geschoß ging 6 cm über dem Boden bzw. 7 cm unter der Wasseroberfläche durch den 18 cm breiten Behälter hindurch.

Um mechanisch möglichst einfache Versuchsbedingungen zu gewinnen, besaß der Gewehrlauf keine Züge, so daß dem Geschoß keine Rotation erteilt wurde. Eine Deformation des Geschosses wurde durch Verwendung von Stahlkugeln aus Kugellagern (11,003 mm Durchmesser, 5,42 g Gewicht) vermieden. Da die Oberfläche der Geschosse beim Auffangen leicht Schrammen erhielt, wurde für jeden Schuß eine neue Kugel verwendet, um stets unveränderte Reibungsgrößen zwischen Kugeloberfläche und Flüssigkeit zu behalten.

Verschiedene Geschwindigkeiten konnten durch verschieden große Pulvermengen erzielt werden; die Maximalgeschwindigkeit betrug 650 m/sec, während die untere Grenze der Geschwindigkeit bei 150 m/sec durch die Meßvorrichtung bedingt wurde.

Apparatur für die Geschwindigkeitsmessung

Zur Messung der Geschoßgeschwindigkeit wurde die Methode der Kondensatorentladung[1]) angewendet, die es in bequemer Weise gestattet, den Anfangs- und Endpunkt eines kleinen Zeitintervalls beide Male durch *Öffnen* eines Stromkreises, in diesem Falle also vermittels Durchschießens eines Drahtgitters zu markieren. Ein Schaltschema dieser Methode zeigt Fig. 2.

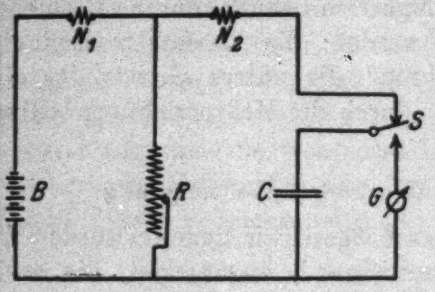
Das Prinzip der Methode ist folgendes: Sind die Gitter N_1 und N_2 intakt, so hält die Batterie die Enden des Widerstandes R unter Spannung und lädt über N_2 den Kondensator (Kapazität C) mit einer Elektrizitätsmenge q_0 auf. Zerreißt nun die Kugel im Zeitpunkt t_1 das erste Gitter N_1, so wird die Batterie von dem Widerstand getrennt, und der Kondensator kann sich durch R entladen. Die Entladung hält so lange an, bis die Kugel im Zeitpunkt t_2 auch das zweite Gitter der Meßstrecke durchschlägt und den Entladungskreis unter-

1) Allgemeine Darstellung: C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik, Bd. 3. Vgl. auch: P. E. Klopsteg, Measurments of time intervalls. Phys. Rev. [2] 15. S. 12. 1920.

bricht. Durch Umlegen des Schalters S wird jetzt die Restladung q_r des Kondensators mit dem ballistischen Galvanometer G gemessen. Aus den bekannten obigen Daten (q_0 wird vor dem Schuß bestimmt) läßt sich dann die Zeit, die das Geschoß gebraucht hat, um die Meßstrecke zu durchfliegen, bestimmen zu

$$t_2 - t_1 = CR \cdot \ln \frac{q_0}{q_r}$$

Da für die hier beschriebenen Versuche die Geschwindigkeit des Geschosses vor und hinter dem Wasserbehälter bestimmt werden mußte, so war die gesamte Meßapparatur verdoppelt bis auf die Batterie, die beide Meßkreise gemeinsam speiste. Änderungen der Ladespannung des Kondensators im



B = Akkumulatorenbatterie 12 Volt
C = Kondensator $^1/_2$ Mfd.
R = Induktionsfreier Widerstand 1000—20000 Ω
G = Ballistisches Drehspulinstrument
S = Schalter, der es gestattet, den Kondensator durch das Galvanometer zu entladen
N_1 und N_2 = Drahtgitter der Meßstrecke

Fig. 2

2. Meßkreis, die dadurch auftraten, daß der 1. Meßkreis beim Schuß plötzlich von der Batterie getrennt wurde, konnten durch einen parallel zur Batterie geschalteten 200-Ω-Widerstand vermieden werden. Es ließ sich so eine ausgezeichnete Konstanz der Spannung erzielen.

Für die Drahtgitter der ersten Meßstrecke wurde mit Erfolg je ein U-förmig gebogenes glashartes Stahldrähtchen (0,2 mm Durchmesser) benutzt, durch ein angehängtes Gewicht in senkrechter Stellung gehalten. Diese Drähte bieten den Vorteil, daß sie sofort bei Berührung mit dem Geschoß zerspringen, während gespannte Kupferdrähte sich vor dem Zerreißen etwas recken und bei zu kleinen Geschwindigkeiten die Kugel durchschlüpfen lassen. Bei der zweiten Meßstrecke mußten trotzdem der stärkeren Streuung wegen, die in größerer Entfernung vom Gewehr und hinter der Wassermasse auftrat,

breitere Gitter aus gespannten lackierten Kupferdrähten (0,2 mm Durchmesser) verwendet werden. Die Stahldrähtchen ließen sich in größerer Zahl nicht nebeneinander anbringen, da beim Durchschießen die freien Enden in starke Schwingung gerieten und mit den Nachbardrähten zusammenschlugen. Infolge des Durchschlüpfens der Kugel durch die Kupferdrähte war eine untere Grenze der Geschoßgeschwindigkeit gegeben.

Beseitigung von Fehlerquellen und Genauigkeit der Messung

Die Apparatur befand sich in einem vom Schießraum entfernten Zimmer, so daß die Galvanometer durch Luftdruck und Erschütterung beim Abschuß nicht gestört wurden. Beide Galvanometer waren wiederum in einiger Entfernung voneinander aufgestellt, damit sich die Magnetfelder nicht gegenseitig beeinflußten; außerdem wurden sie dauernd durch Eichmessungen kontrolliert.

Zur Isolation der Apparatur wurden nur Bernstein, Picein oder Hartgummi benutzt, wobei sich letzterer als am wenigsten zuverlässig erwies. Die Kondensatoren, deren Kontaktklemmen auf Hartgummi angebracht waren, mußten in einen Exsiccator eingeschlossen werden. Außerdem war die elektrische Apparatur samt Gitter zum Schutz gegen vagabundierende Ströme auf geerdete Zinkplatten gestellt.

Größere Schwierigkeit bot die Beseitigung des Fehlers, der durch Rückstände selbst bei Verwendung von Glimmerkondensatoren bewirkt wurde. Bei der ballistischen Messung der Kondensatorladung konnte er durch Zeitschalter eliminiert werden, die nach dem Prinzip von A. Zeleny[1]) gebaut waren. Dagegen bewirkten die Rückstände eine Erhöhung von q_r, die auch dadurch nicht vermieden werden konnte, daß die Zelenyschalter durch automatische Auslösung mittels des Gitters N_5 am Ende der Schußbahn (vgl. Fig. 1) 0,1 sec nach dem Schuß die Restladung zu messen gestatteten. Immerhin konnte der entstehende Fehler, wie ein Vergleich mit einem Helmholtzpendel zeigte, unter $^1/_2$ Proz. gehalten werden, wenn die Restladung nicht zu klein (etwa $^2/_3$ der Volladung q_0) gewählt wurde.

1) A. Zeleny, Phys. Rev. 22. S. 65. 1906.

Schließlich zeigten noch die beiden Meßkreise gegeneinander Abweichungen von 1 bis $^1/_2$ Proz., deren Ursache nicht gefunden wurde. Der Fehler war jedoch leicht auszugleichen, indem das Mittel aus je zwei Messungen genommen wurde, bei denen einmal der 1. Meßkreis mit der 1. Meßstrecke und der 2. Meßkreis mit der 2. Meßstrecke, ein zweites Mal der 1. Meßkreis mit Meßstrecke 2 und der 2. Meßkreis mit Meßstrecke 1 verbunden waren.

Unter diesen Bedingungen ergab sich der mittlere Fehler der einzelnen Geschwindigkeitsmessungen relativ zueinander zu 1 Proz., während der mittlere Fehler des Absolutwertes so, wie er sich aus Unsicherheiten in der Meßstrecke, in der absoluten Kapazität der Kondensatoren und sonstiger kleiner Einflüsse ergab, zu 2,5 Proz. angenommen werden muß.

Resultate der Messungen

Um nur den Widerstand des Wasserweges zu erhalten, mußte noch der Geschwindigkeitsverlust der Kugel auf dem 2 m langen Luftweg zwischen den beiden Meßstrecken, sowie der Verlust beim Durchschlagen der Papierwände des Wasserbehälters und der Drähte der Gitter in Rechnung gestellt werden. Die beiden letztgenannten Gegenstände leisteten dem Geschoß so wenig Widerstand, daß der Geschwindigkeitsverlust unterhalb der Fehlergrenze lag, während der Luftwiderstand bei 200 m/sec Geschwindigkeit einen Verlust von 0,8 Proz. Geschwindigkeit und bei 600 m/sec einen Verlust von 2,3 Proz. bewirkt. Diese Werte stimmen bis auf Abweichungen von $^1/_2$ Proz. gut mit dem Luftwiderstandsgesetz überein, das Hélie[1]) für Kugeln ermittelt hat.

Es wurde nun bei konstanter Länge des Wasserweges die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschoßgeschwindigkeit untersucht. Dabei wurde anfänglich die Wasserstrecke nur kurz (etwa 1 cm und 3 cm lang) gewählt, um ohne allzu große Fehler eine mittlere Geschwindigkeit für das Durchfliegen des Wasserweges ansetzen zu können. Als sich dann aus den Vorversuchen ergeben hatte, daß der Widerstandskoeffizient unabhängig von der Geschwindigkeit ist, und dadurch

1) C. Cranz, Lehrbuch der Ballistik. Bd. 1. S. 53. 1917.

die Beschränkung auf kurze Meßstrecken fortfallen konnte, wurde zunächst noch eine Meßreihe mit einem Wasserweg von 8 cm Länge hinzugefügt. Die Werte dieser drei Meßreihen einschließlich Korrektion infolge des Luftwiderstandes gibt Tab. 1 wieder. Es bedeuten:

s = Länge des Wasserweges in cm (die an sich unbeabsichtigten Schwankungen von s erklären sich durch die Ausbauchungen der Papierwände im Wasserbehälter),

v_a = Anfangsgeschwindigkeit in m/sec,

v_e = Endgeschwindigkeit in m/sec.

Tabelle 1

I			II			III		
s	v_a	v_e	s	v_a	v_e	s	v_a	v_e
1,05	140	128	3,00	167	149	8,35	211	163
1,20	184	174	3,00	180	162	8,10	218	171
1,25	184	174	3,00	181	165	8,15	228	175
1,10	240	228	2,90	216	197	8,20	243	183
1,10	292	279	3,05	226	204	8,05	283	226
1,05	308	280	3,05	281	255	8,20	367	282
1,30	340	317	3,00	282	255	8,05	370	289
1,25	402	382	3,05	303	273	8,20	433	338
1,25	418	400	3,00	312	282	8,10	436	340
1,35	509	481	2,90	314	274	8,05	503	393
1,20	514	492	3,05	326	292	8,10	537	423
1,25	618	576	3,00	330	296	8,05	615	482
1,25	643	606	3,00	391	349	8,15	629	488
			2,85	392	352			
			2,95	445	407			
			3,00	461	413			
			3,00	472	432			
			3,05	547	498			
			3,00	549	488			
			3,00	637	572			
			2,95	647	583			

In Fig. 3 sind diese Werte graphisch aufgetragen, als Abszisse die Anfangsgeschwindigkeit v_a und als Ordinate die Endgeschwindigkeit v_e. Für die Länge s des Wasserweges sind in dieser Darstellung die Mittelwerte

Reihe I $s = 1{,}2$ cm

„ II $s = 3{,}0$ „

„ III $s = 8{,}1$ „

angenommen und die kleinen Schwankungen in der Länge des Weges um wenige Millimeter durch eine entsprechende Korrek-

tion der betreffenden Endgeschwindigkeit berücksichtigt worden, so daß ein einwandfreier Vergleich der Werte jeder einzelnen Meßreihe untereinander möglich wird.

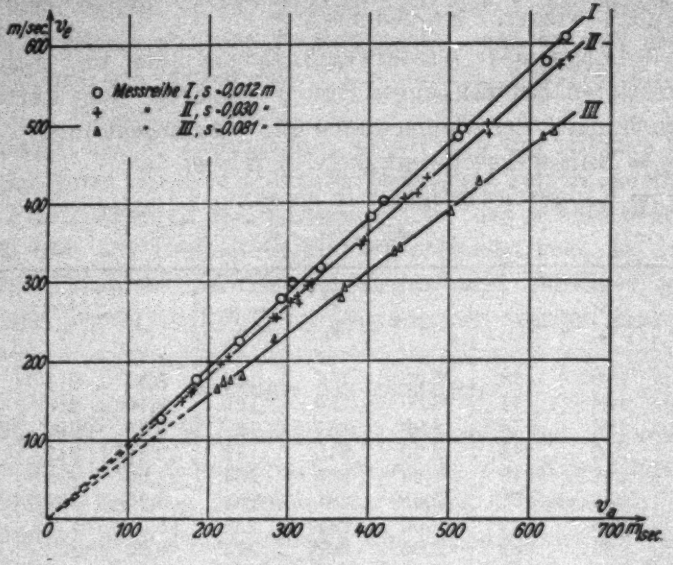


Fig. 3

Theoretische Verwertung der Messungen

Jede der drei Meßreihen ergibt als Kurve eine Gerade durch den Koordinatenanfangspunkt, führt also zu dem Resultat

(1) $$v_e = v_a \cdot A_s$$

wo A_s für jede Meßreihe eine Konstante ist.

Dies entspricht zunächst für jede einzelne Gerade formell dem rein quadratischen Widerstandsgesetz, wonach der Widerstand W in jedem Augenblick proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit ist,

(2) $$W = a v^2$$

wie sich durch folgende kurze Rechnung zeigen läßt.

Ist μ die Geschoßmasse, so ist $W = -\mu \frac{dv}{dx}$. Um den Widerstand mit der Länge des Weges in Zusammenhang zu bringen, schreibt man besser

$$W = -\mu \frac{dv}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = -\mu \frac{dv}{dx} v$$

Zusammen mit Gleichung (2)

$$a v^2 = -\mu v \frac{dv}{dx}$$

Dies ergibt zwischen den Grenzen 0 und s integriert:

(3) $$\frac{a}{\mu} s = \ln \frac{v_a}{v_e}$$

oder

(4) $$v_e = v_a \cdot e^{-\frac{a}{\mu} s}$$

d. h. Gleichung (1), wobei

(5) $$A_s = e^{-\frac{a}{\mu} s}$$

wird.

Aus den Kurven der Fig. 3 läßt sich nun der Wert für A_s entnehmen und somit auch a/μ berechnen. Man erhält folgende Tabelle:

Kurve	s	a/μ
I	0,012 m	4,76 1/m
II	0,030 „	3,48 „
III	0,081 „	3,06 „

Die Verschiedenheit der Werte von a/μ zeigt, daß neben dem eigentlichen Widerstandsgesetz noch eine andere Einwirkung vorliegen muß, welche bei den verschiedenen Weglängen in prozentual verschiedener Weise zur Geltung kommt.

Um diesen Zusammenhang aufzuklären, muß man a oder, was für die Darstellung bequemer ist, den *ganzen* Exponenten aus Gleichung (4) $\frac{a}{\mu} s$ als Funktion von s zeichnen, wie es in Fig. 4 geschehen ist. Es ergibt sich dann eine Gerade mit den Konstanten p und q in der Form

$$\frac{a}{\mu} s = f(s) = p s + q$$

Setzt man diesen Ausdruck für $\frac{a}{\mu} s$ in Gleichung (4) ein, so erhält man die Gleichung, die alle drei Kurven der Fig. 3 einheitlich wiedergibt,

(6) $$v_e = v_a \cdot e^{-(p s + q)}$$

Eine physikalische Deutung dieser Formel findet man leicht, wenn man sie in der Form schreibt:

$$v_e = v_a \cdot e^{-ps} \cdot e^{-q} \tag{7}$$

Der erste Faktor e^{-ps} zeigt nämlich, wie in Gleichung (4) $e^{-\frac{a}{\mu}s}$, den Geschwindigkeitsverlust an, der nach dem Gesetz $W = \text{const}\, v^2$ wächst (const $= \mu p$), während der Faktor e^{-q} einen zweiten Geschwindigkeitsverlust andeutet, der von der Länge des Weges unabhängig ist. Da der letztere v_a propor-

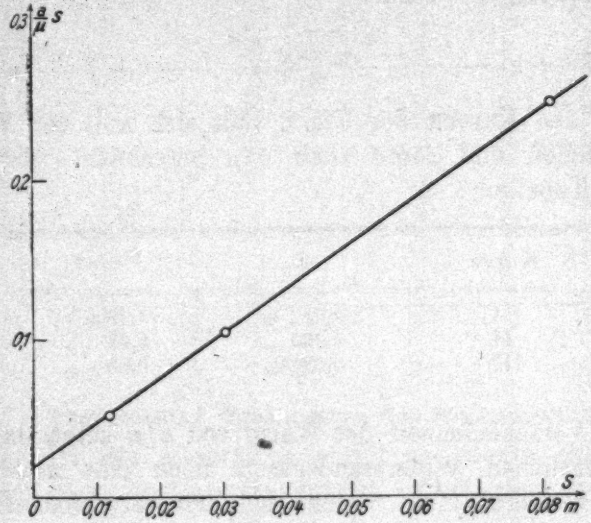


Fig. 4

tionale Verlust auch schon bei den kurzen Wasserstrecken von 1,2 cm vorhanden ist, bleibt nur die Annahme übrig, daß das Geschoß im Augenblick des *Eindringens* in die Wassermasse einen Extrawiderstand findet, der im folgenden als Eindringungswiderstand bezeichnet werden soll.[1])

Zur Kontrolle dieser Resultate und zur genaueren Berechnung der Konstanten wurden noch einige Messungen mit

1) Daß die Papierwände des Behälters nicht Ursache dieses Widerstandes sind, wurde durch Versuche erwiesen, bei denen mehrere Papierwände innerhalb des Behälters gezogen waren, ohne daß eine merkliche Erhöhung des Widerstandes beobachtet wurde.

längerem Wasserweg von 21 cm ausgeführt, deren Werte Tab. 2 gibt.

Tabelle 2
Meßreihe IV

s	v_a	v_e
21,30	420	231
21,30	428	234
21,40	581	319
21,55	588	320
21,45	600	328
21,35	605	329
21,30	605	331

Diese Extremmeßreihe ist mit den bisherigen drei Reihen noch einmal in Fig. 5 vereinigt, wobei der Ordinate wieder die

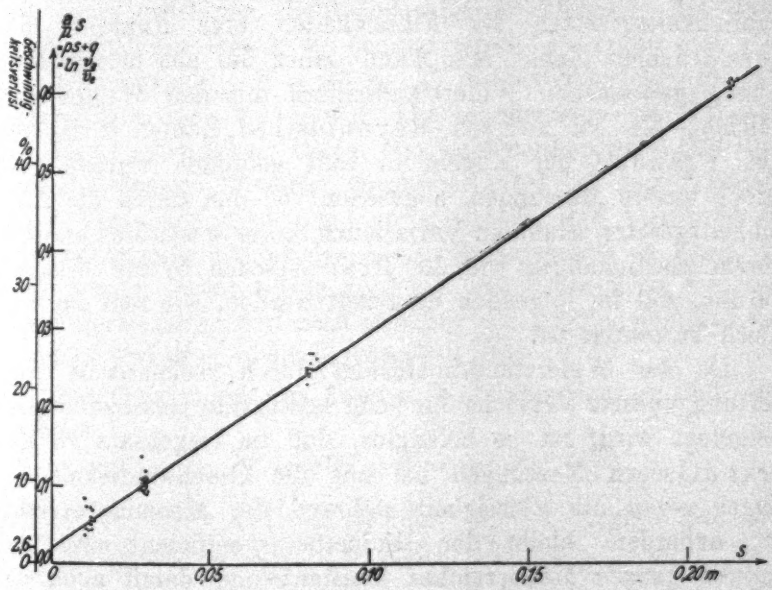


Fig. 5

Größe $\frac{a}{\mu} s = ps + q = \ln \frac{v_a}{v_e}$ [nach Gleichung (6)], der Abszisse die Länge s entspricht und anstatt der Mittelwerte in Fig. 4 zur Darstellung des gesamten Materials alle Werte mit ihren speziellen s-Werten eingetragen sind. Neben der Ordinatenachse ist zur besseren Übersicht die Skala des prozentualen

Geschwindigkeitsverlustes abgetragen, der sich aus Gleich. (6) berechnen läßt. Wie Fig. 5 zeigt, stimmen auch die Werte der Meßreihe IV gut mit dem Widerstandsgesetz Gleichung (6) überein.

Die Größe des Geschindigkeitsverlustes beim Eindringen in die Wassermasse ergibt sich aus Fig. 5 zu 2,6 Proz., der Koeffizient des quadratischen Widerstandsgesetzes zu 0,00148 $kg \cdot sec^2/m^4$ mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 3 Proz.

Vergleich mit sonstigen Widerstandsmessungen

Schreibt man das Widerstandsgesetz in der üblichen Form

$$W = \psi \varrho F v^2 \tag{8}$$

(ϱ = Dichte der Flüssigkeit, F = Flächenprofil senkrecht zur Bewegungsrichtung), so ist die Widerstandsziffer ψ nach den Ähnlichkeitsgesetzen für Flüssigkeiten eine Funktion der Reynoldschen Zahl. Man kann daher die aus unsern Messungen gewonnenen Widerstandsziffern mit den Werten vergleichen, die bei anderen Reynoldschen Zahlen z. B. von Hrn. Prandtl[1]) für Kugeln in Luft gefunden wurden. Da jedoch unsere Messungen, abgesehen von den durch die Ähnlichkeitsgesetze erlaubten Variationen, unter wesentlich anderen Versuchsbedingungen wie die Prandtlschen Werte erhalten wurden, soll im folgenden dargelegt werden, wie weit ein Vergleich berechtigt ist.

Da der Widerstandskoeffizient durch rechnerische Auswertung unserer Versuche für jede bestimmte Geschwindigkeit festgelegt wird, ist es belanglos, daß im Gegensatz zu den Prandtlschen Messungen bei uns die Geschwindigkeit der Kugel gegen die Flüssigkeit während der Messung variabel ist; außerdem bleibt der Widerstandskoeffizient innerhalb unseres ganzen Meßbereiches konstant und damit auch das Strömungsbild unverändert. Dies schließt Verzögerungserscheinungen aus, die bei Änderung der Strömungsform während der Messung zu befürchten wären.

Ferner wird durch Berücksichtigung des Eindringungswiderstandes dem Umstand Rechnung getragen, daß bei unserm

1) L. Prandtl, Der Luftwiderstand von Kugeln. Göttinger Nachrichten Math.-Phys. Kl. 1914. S. 177.

Versuch der Körper erst während der Messung in das Medium eintritt.

Schließlich ist noch zu untersuchen, wie hoch die Flüssigkeitskompression bei großen Geschwindigkeiten ansteigt, denn die hier benutzten Ähnlichkeitsgesetze sind nur für inkompressibele Flüssigkeiten aufgestellt. Der Staudruck P_s im Scheitelpunkt des Geschosses ist nach den Gesetzen der idealen Flüssigkeit, die auf der Vorderseite des Geschosses angenähert erfüllt sein werden, $P_s = \frac{1}{2}\varrho v^2$. Für die Maximalgeschwindigkeit von 650 m/sec ergibt sich also ein Druck $P_s = 2200$ kg/cm², und demzufolge eine Kompression des Wassers um 6,7 Proz. Diese starke Kompression tritt nur in der Nähe des Staupunktes auf; da es sich hier aber um eine Betrachtung des gesamten Strömungsvorganges handelt, erscheint es richtiger, mit einer mittleren Dichteänderung zu rechnen, die durch einen mittleren Druck P_m bedingt wird. P_m ergibt sich nach der Gleichung $P_m \cdot F = W$ zu 35 und 670 kg/cm² für 150 bzw. 650 m/sec, was einer Dichteänderung von 0,2 bzw. 2,6 Proz. entspricht. Diese Dichteschwankungen 1,002 bzw. 1,026 in unserm Versuche gegenüber 1,001 bei den Prandtlschen Versuchen sind nicht so erheblich, daß hierdurch die Anwendungsmöglichkeit des Ähnlichkeitsgesetzes in Frage gestellt würde. Sonst würde auch die hier beobachtete Konstanz des Widerstandskoeffizienten zwischen den größten und kleinsten Geschwindigkeiten nicht verständlich sein.

Berechnet man aus unserm Widerstandsgesetz und Gleichung 8

$$W = 0{,}0015\, v^2 = \psi \varrho F v^2$$

den Wert der Widerstandsziffer ψ, so ergibt sich mit $\varrho = 102$ kg·sec²/m⁴ und $F = 0{,}951 \cdot 10^{-4}$ m²

$$\psi = 0{,}15$$

Hierbei ist noch zu bemerken, daß bei Berechnung des ψ auf eine Änderung des ϱ infolge der Flüssigkeitskompression keine Rücksicht genommen wurde, da sie unterhalb der Fehlergrenze des Widerstandskoeffizienten liegt.

Durch Zusammenstellung dieses Wertes mit den Prandtlschen Zahlen erhält man jetzt folgendes Gesamtbild:

Beobachter	Reynoldssche Zahl	Widerstandsziffer	Bemerkungen
Prandtl	50 000	0,24	
	100 000	0,24	
	200 000	0,22	Gebiet der kritisch. Reynoldsschen Zahl
	280 000	0,10	
	370 000	0,11	
Bauer	1 400 000	0,15	Konstanz im ganzen Gebiet
	3 000 000	0,15	
	6 000 000	0,15	

Hieraus folgt: Die Widerstandsziffer bleibt anfangs konstant, fällt dann im Gebiet der kritischen Reynoldsschen Zahl stark ab und steigt schließlich zu einem konstanten Wert an, wobei dieser Anstieg bereits in den Prandtlschen Kurven angedeutet ist.

Zusammenfassung

1. Es wurden Kugeln mit Geschwindigkeiten von 650 m/sec bis 150 m/sec wagerecht durch Wasserbehälter von 1—21 cm Länge hindurchgeschossen und der Geschwindigkeitsverlust durch Zeitmessung nach einer Kapazitätsmethode bestimmt.

2. Die Messungen ergaben ein rein quadratisches Widerstandsgesetz $W = \psi \varrho F v^2$, wobei die Widerstandsziffer ψ den konstanten Wert 0,15 hat. Hierzu tritt noch ein „Eindringungswiderstand" des Geschosses in die Wassermasse, der für alle beobachteten Geschwindigkeiten einen Geschwindigkeitsverlust von 2,6 Proz. bedingt.

3. Ein Vergleich mit den ψ-Werten, die Hr. Prandtl für Kugeln in Luft bei Reynoldsschen Zahlen bis 370000 fand, läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß die hier bestimmten ψ-Werte für Reynoldssche Zahlen von 1400000—6000000 als Fortsetzung der Prandtlschen ψ-Kurve betrachtet werden dürfen.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Ramsauer im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Für die wertvollen Ratschläge und die stets rege Anteilnahme möchte der Verfasser auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Ramsauer seinen wärmsten Dank aussprechen.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im März 1926.

(Eingegangen 6. April 1926)

3. *Über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Kochsalzlösungen;* *von E. Kleinmann*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Im Anschluß an die Arbeit der Herren Schmidt und Steyer[1]) über die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung von Wasser sollten die (wasserfall-[2]) und lichtelektrisch[3]) schon gut bekannten) *Kochsalzlösungen* hinsichtlich ihrer Ausbildung der Oberflächenspannung untersucht werden, um auch von dieser Seite her Aufschluß über die Vorgänge in der Oberflächenschicht der Flüssigkeiten zu erhalten. Das Meßverfahren wurde hierzu weiter verfeinert; die Ergebnisse finden sich am Schluß zusammengefaßt.

I. 1. *Das Versuchsgerät* ist im wesentlichen das von den Herren Hiss und Schmidt und Steyer benutzte. Zugrunde liegt die bekannte Bestimmung der Oberflächenspannung durch Messung der Steighöhe in engen Röhren. Ein Steigrohr, oben mit feiner und genau gemessener Öffnung versehen, taucht in die Flüssigkeit, die durch Schlitten lotrecht verschoben werden kann, und die durch Druckluft im Steigrohr hochgesaugt und zersprüht wird (Herstellung frischer Oberflächen); die Zeitangabe erfolgt durch ein Helmholtzsches Pendel, das auf seinem Weg zwei Kontakte betätigt: Kontakt I stellt die Blaseluft durch eine Fallklappe ab; Kontant II, auf einem Schlitten verschiebbar (Zeitschlitten), gibt Beleuchtung der kapillaren

1) H. Steyer, Diss., Heidelberg 1924. — F. Schmidt und H. Steyer, Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen; Ann. d. Phys. 79. 1926; hier auch weitere Lit.-Angaben.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 46. S. 629. 1892; Probleme komplexer Moleküle 1914. Kap. VII; Aselmann, Ann. d. Phys. 19. S. 960. 1906; W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

3) W. Zimmermann, Diss., Heidelberg 1926.

Öffnung des Steigrohres durch einen elektrischen Funken, dessen Bild auf der Flüssigkeitsoberfläche im Mikroskop beobachtet wird.

Verfahren: Innerhalb der sehr kurzen kapillaren Öffnung des Steigrohres wird der Durchgang der Flüssigkeit durch eine feste Marke, gegeben durch das Verschwinden des Funkenbildes im Mikroskop, beobachtet (Fig. 1, Marke 4). Hr. Hiß benützt noch ohne Mikroskop eine mehrere Millimeter unterhalb gelegene Marke, wodurch eine Fallzeit, und Kontakt I als

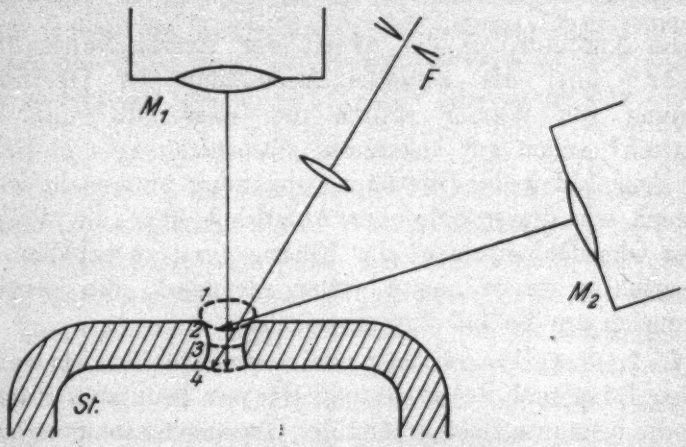


Fig. 1. Einschlüpfen der Flüssigkeit

St Steigrohr; *F* Funkenbeleuchtung; M_1 senkrechtes, M_2 schiefes } Mikroskop.

Durchmesser des Steigrohrs 5 mm, der Öffnung 0,7060 mm

Zeit Null, wodurch eine „tote" Zeit hereinkommt. Die Herren Schmidt und Steyer verbessern dies und erkennen außerdem, daß die Zeit, die die Flüssigkeit braucht, um nach Abstellen des Luftstroms von Marke 1 bis Marke 4 zu gelangen („Einschlüpfzeit") nicht vernachlässigt werden darf. In der Figur ist, stark vergrößert und mit übertriebener Länge des Öffnungskanals, die Oberfläche der einschlüpfenden Flüssigkeit in vier aufeinander folgenden Augenblicken gezeichnet: 1 nach Abstellen des Luftstromes, 2 oberhalb des Hängenbleibens, 3 Stelle des Hängebleibens, 4 unterhalb des Hängenbleibens. Der Kunstgriff, diese Einschlüpfzeit zu eliminieren und den Beginn der Hängezeit neu zu definieren, besteht nach den

Herren Schmidt und Steyer darin, daß durch ein *zweites (schiefes) Mikroskop*[1]) der Durchgang der Flüssigkeit durch Marke 2 beobachtet wird; durch verschiedene Neigung des Mikroskopes läßt sich diese Marke immer näher an 3 heranbringen und so extrapolatorisch der Beginn der Hängezeit genau festlegen. Strenggenommen müßte, um das Ende der Hängezeit mit derselben Sicherheit festzulegen, Marke 4 ebenso extrapolatorisch (durch Heben des senkrechten Mikroskopes) von untenher nach 3 geschoben werden; bei der wirklichen Ausführung zeigt sich, daß Marke 4 und 3 benachbart genug sind, um diese Korrektion unterlassen zu können.

Ein übersichtlicheres und auch in der Ausführung einfacheres Verfahren, wodurch es gelang, mit dem senkrechten Mikroskop allein auszukommen, ergab sich im Laufe der vorliegenden Arbeit. Beobachtet man nämlich den Durchgang durch Marke 4 von sehr großen Steighöhen an (wo die Marke noch ohne Wirkung der Oberflächenspannung durchfallen wird), und verringert die Steighöhe stufenweise, so verspätet sich ebenso stufenweise (linear) der Durchgang durch diese Marke. Dies entspricht der Voraussetzung, daß das Einschlüpfen unter dem Einfluß des hydrostatischen Zuges der gehobenen Flüssigkeitssäule nach dem Poiseuilleschen Gesetz erfolgt. Wäre die Flüssigkeit ohne zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung, so ging dieser lineare Abfall bis nahe zur der normalen Oberflächenspannung entsprechenden Steighöhe (Fig. 2), während die beobachtete Kurve vorher abbiegt und sich asymptotisch dem statischen Wert der Oberflächenspannung nähert. Die *Abszissendifferenzen* geben ohne weiteres die reinen Hängezeiten. Nach dieser Methode sind die meisten der hier wiedergegebenen Kurven gewonnen worden; natürlich wurden auch viele Messungen nach der früheren Methode gemacht, die genügende Übereinstimmung ergaben, besonders wenn man nicht zu nahe an den statischen Wert heruntergeht, wo nach beiden Methoden Unsicherheiten auftreten.

Wie in der Arbeit der Herren Schmidt und Steyer wird auch im folgenden als Zeit $t = 0$ der Beginn der Hängezeit bezeichnet. Das wirkliche Alter der Flüssigkeitsoberfläche

1) Vgl. die Figur bei F. Schmidt und H. Steyer, a. a. O.

ist aber eben infolge der endlichen Einschlüpfzeit *größer;* und zwar ist die Hängezeit Mindestalter, Hängezeit + Einschlüpfzeit Höchstalter, da die Beruhigung der Oberfläche nach dem Sprühen noch einen Teil der Einschlüpfzeit andauert. Es gelang, diese Verhältnisse zu klären durch Beobachtung des *Funkenbildes* im Mikroskop, das[1]) durch sein Aussehen die Beruhigung der Oberfläche und durch seine Lage den Ort der einschlüpfenden Flüssigkeit zu beurteilen gestattet. Damit ist

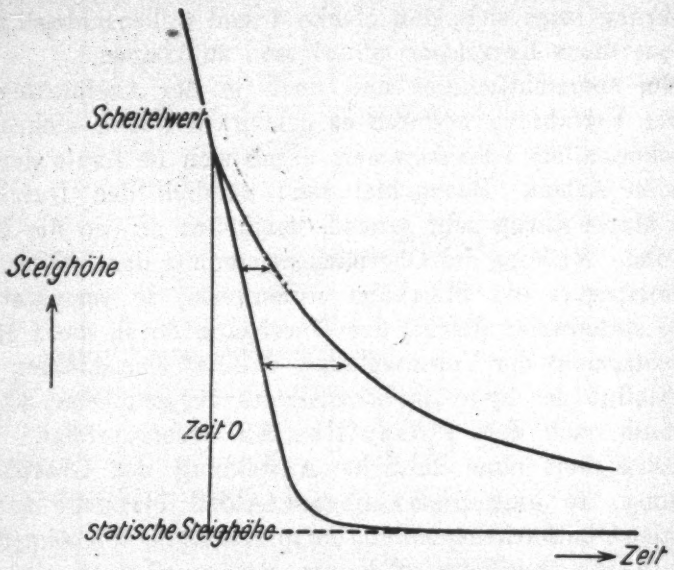


Fig. 2. Die Hängezeiten als Abszissendifferenzen

insbesondere auch der bisher noch mögliche Einwand beseitigt, daß die beobachteten Hängezeiten infolge länger dauernder Durchwirbelung gefälscht sein könnten; vielmehr kann jetzt das Ende der Durchwirbelung, also der Beginn des Alterns unmittelbar festgelegt werden.[2])

So liegen jetzt drei verschiedene einander stützende Verfahren vor (schiefes Mikroskop-Abszissendifferenzen-Funkenbild), die dem experimentellen Befund Sicherheit verleihen.

---

1) Natürlich im Mittel über viele Einzelbeobachtungen (wie bei den anderen Verfahren auch).

2) Freilich nicht mit derselben Schärfe wie der Beginn der Hängezeit, der eben deshalb als $t = 0$ beibehalten wurde.

2. Im Laufe der Arbeit waren noch zwei Schwierigkeiten zu erkennen und zu beheben: die Abhängigkeit der gemessenen Steighöhe vom *Druck der Blaseluft*[1]); und die Abhängigkeit der gemessenen Zeit von *Strom und Spannung im Haltmagnet* der Fallklappe. Der letzteren wurde durch Einbau eines Strom- und Spannungsmessers Rechnung getragen; beide waren sorgfältig konstant zu halten, denn sowohl die gewöhnlichen Stromschwankungen infolge wechselnder Stromentnahme in der Leitung, als auch (wenigstens bei dem neueren Verfahren) das allmähliche Warmwerden des Fallklappenmagneten — der also vor Beginn der Versuche anzuheizen ist — bedingen Fehler. Der *Einfluß der Blaseluft* äußert sich in der Weise, daß während des Blasens an der kapillaren Öffnung ein Unterdruck herrscht, gemessen durch die Höhe derjenigen Flüssigkeitssäule, die der Luftstrom gerade noch halten könnte. Nach Abstellen der Luft erfolgt Ausgleich dieses Unterdrucks und kurz dauernder Überdruck, der die Steighöhe um einen gewissen, aus einer Korrektionskurve zu entnehmenden Betrag dh (die Oberflächenspannung um $d\alpha$) erniedrigt. Man gewinnt diese Korrektionskurve (Fig. 3) durch Messungen des statischen Werts der Oberflächenspannung bei verschiedenen Blasedrucken p (man stellt dabei den Zeitschlitten auf $t = \infty$, d. h. praktisch für Wasser auf $^1/_{100}$ sec). Dabei treten aber einige besondere Schwierigkeiten auf. Erstens hängt die Korrektion außer vom Blasedruck auch von der Anordnung von Steig- und Blaserohr ab; diese ist nach jeder Änderung so wiederherzustellen, daß stets derselbe (möglichst niedrige) Blasedruck notwendig ist, um Wasser bis zur statischen Steighöhe hochzusaugen. Zweitens ist zwar auf Grund einer einfachen Überlegung zu erwarten, daß $d\alpha$ linear mit p zunimmt, und dies trifft auch für gewisse mittlere p in der Tat genau genug zu. Aber für kleine p weicht die Korrektionskurve von der Geraden ab und erreicht bei etwa 5 mm Hg ein Minimum. Mit ganz schwachem Luftstrom gelingt es also, eine größere Steighöhe, die nur noch sehr wenig unter der wirklichen statischen Steighöhe liegt, zu erzielen als mit völlig abgestellter Luft.

1) Bei F. Schmidt und H. Steyer, a. a. O., erwähnt, aber noch nicht eingehend untersucht.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: drosselt man den Luftstrom nach dem Hochsaugen langsam ab bis zu genügend kleinen Werten von p, jedoch nicht bis 0, so schlüpft die Flüssigkeit schon vor Betätigung der Fallklappe bis Marke 3 ein und hält sich dort, ohne vorzeitig abzufallen; bei völligem Abstellen der Luft jedoch wird die Flüssigkeit (ebenso wie bei höheren Blasedrucken nach Fallen der Klappe) schneller einschlüpfen, Marke 3 mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit erreichen und erst bei entsprechend erniedrigter Steighöhe hängen bleiben. Man hat also, um die wahre Korrektion zu

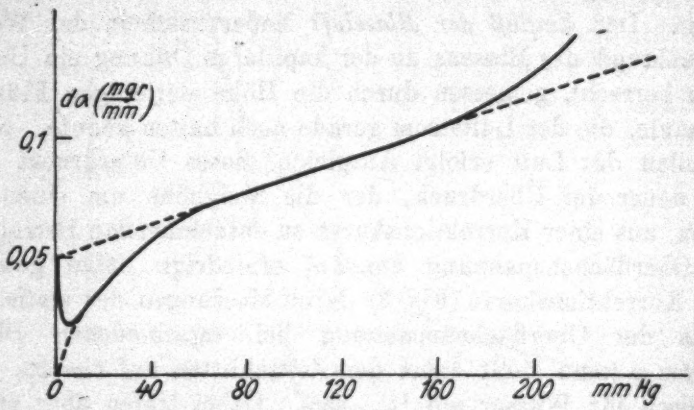


Fig. 3
Korrektion $d\alpha$ in Abhängigkeit vom Blasedruck; Wirkung des Drucks (linear) und des Einschlüpfens (Minimum)

finden, die beobachtete Kurve für $p \longrightarrow 0$ zu *extrapolieren*; $d\alpha$ wird so um etwa 0,05 mg/mm größer. Diese Bemerkung ist wichtig, wenn man den statischen Wert der Oberflächenspannung auf diesem Weg genauer bestimmen will, der sonst stets zu niedrig ausfallen wird. Es läßt sich so der völlige Anschluß an die besten anderen Verfahren der Oberflächenspannungsmessung[1]) gewinnen.

Auch für große p weicht die Korrektionskurve von der Geraden ab, und zwar nach oben, wohl infolge Luftwirbelbildung; ein gewisser mittlerer Blasedruck (80—150 mm Hg)

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381. 1924.

ist also einzuhalten: groß genug, damit er zum Zersprühen ausreicht (einen Anhaltspunkt dafür gibt die Veränderung des Funkenbildes bei zunehmendem Blasedruck), aber nicht zu groß, damit die Korrektion im linearen Bereich bleibt.

II. Die Versuche mit Wasser hatten schon ergeben[1]), daß *die Abklingungskurven* Exponentialkurven sind, was auch von vornherein zu erwarten ist, wie man sich auch im einzelnen den Mechanismus des Vorganges vorstellen möge. Dies tritt besonders hervor, wenn man die Oberflächenspannungswerte in logarithmischem Maße aufträgt. In der Tat werden dann die Abklingungskurven geradlinig, und man hat ganz allgemein als Zusammenhang zwischen der seit Bestehen der Oberfläche verstrichenen Zeit t und der zu dieser Zeit noch vorhandenen Erhöhung $\delta\alpha$ über den statischen Wert der Oberflächenspannung

$$\delta\alpha = \Delta\alpha \cdot e^{-at} \quad \text{oder} \quad \ln\delta\alpha = \ln\Delta\alpha - at$$

Dabei bezeichnet die Konstante $\Delta\alpha$ den Wert von $\delta\alpha$ für $t = 0$ (Scheitelwert), und die Konstante $\tau = \frac{1}{a}$ ist die Zeit, in der $\Delta\alpha$ auf den e-ten Teil sinkt. Wir bezeichnen τ als Abklingungsdauer, a als Abklingungsgeschwindigkeit.

Untersucht wurden die Konzentrationen 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 Proz. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und den Kurven 4 bis 6 niedergelegt. Alles bezieht sich auf 20° C. In die Tabelle aufgenommen sind.

1. Die Normalität m der Lösung[2]) $\left(\frac{\text{g} - \text{äqu}}{1}\right)$; 2. das spezifische Gewicht s[3]); 3. die Oberflächenspannung α in mg/mm[3]); 4. die spezifische Oberflächenspannung α/α_0; 5. die spezifische Zähigkeit $z = \frac{\eta}{\eta_0}$[3]); 6. der elektrolytische Dissoziationsgrad α, berechnet aus dem Äquivalentleitvermögen[2]) $\left(\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)$; 7.—12. die experimentell gefundenen Daten.

---

1) F. Schmidt und H. Steyer, a. a. O.
2) Nach Kohlrausch-Holborn, Leitv. d. Elektrolyte, 2. A. 1916.
3) Nach Landolt-Börnstein, Tabellen. 5. A. 1923.

Tabelle 1

p%	m	$s_{20\,20}$	$\alpha \frac{mg}{mm}$	α/α_0	z	a
0	0	1,000	7,40	1,000	1,00	1,00
2	0,35	14	45	007	04	0,76
5	88	35	55	018	09	69
10	1,83	72	70	040	19	60
15	2,84	110	90	065	32	54
20	3,92	149	8,10	095	47	46
25	5,08	191	35	130	67	38

p%	$\Delta\alpha \frac{mg}{mm}$	$\bar{\Delta}\alpha \frac{mg}{mm}$	$\tau \cdot 10^3$ sec	τ_0/τ	$\bar{\Delta}\alpha/\bar{\Delta}\alpha_0$	$\alpha_{t=0} \frac{mg}{mm}$
0	1,30	9,5	2,5	1,00	1,00	16,9
2	65	7,0	3,3	0,76	0,74	14,5
5	75	6,6	3,7	68	69	14,2
10	80	5,5	4,5	56	58	13,2
15	80	4,6	5,3	47	49	12,5
20	80	4,3	5 9	42	45	12,4
25	90	3,8	7,0	36	40	12,2

Die auf Wasser bezüglichen Größen haben die Marke 0. Schon die Fig. 4 zeigt, daß der Vorgang des Alterns der Oberfläche in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung in einfacher Weise beschrieben werden kann. Die Abklingungsdauer τ nimmt mit zunehmender Konzentration bis zur Sättigung zu; der Scheitelwert $\Delta\alpha$ nimmt bis etwa 6% zu, um sich dann wenig mehr zu ändern. Wir betrachten diese zwei zur vollständigen Beschreibung des Vorgangs notwendigen und hinreichenden Größen nun genauer.

1. *Abklingungsdauer* τ. In Betracht kommt zunächst der Vergleich mit Wasser, also der Quotient τ/τ_0. Ist das Altern ein Vorgang, der sich gegen Reibungswiderstände durchsetzt, so liegt es nahe, zu vermuten, daß die *innere Reibung* η, hier also der Quotient $z = \frac{\eta}{\eta_0}$, der ja auch bis zur Sättigung zunimmt, der Abklingungsdauer proportional sei. Fig. 6 zeigt aber ohne weiteres, daß dies nicht der Fall ist, ja, daß überhaupt zwischen Abklingungsdauer und innerer Reibung kein unmittelbarer Zusammenhang besteht. Dies bedeutet aber

noch nicht, daß das Altern kein Vorgang von Ionenverschiebungen sei, denn nach Hrn. Lenards Befund[1]) sind die elektrolytischen Ionen bereits zu klein, um ihre Geschwindigkeit hydrodynamisch, d. h. mit Benutzung der wenn auch korrigierten Stokesschen

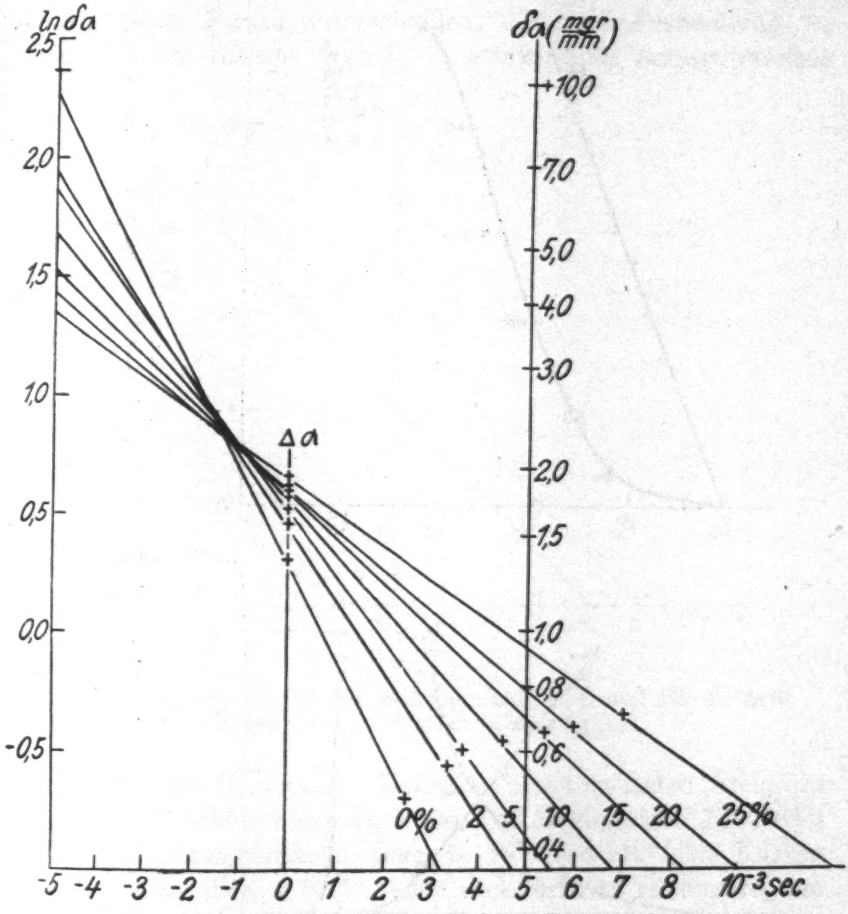


Fig. 4
Abklingungskurven für verschiedene Konzentrationen (20° C)

Formel auf Grund der inneren Reibung zutreffend berechnen zu lassen. Dagegen schließt sich die Kurve τ_0/τ überraschend

1) P. Lenard, Wanderungsgeschw. kraftgetriebener Partikel in reibenden Medien. Ann. d. Phys. 61. S. 665 u. 718. 1920.

gut der Kurve des „Dissoziationsgrades“ α an. Diese Größe a, welche wir der Klarheit halber als „Kohlrauschschen Dissoziationsgrad“ bezeichnen wollen, ist gleich dem Produkt aus

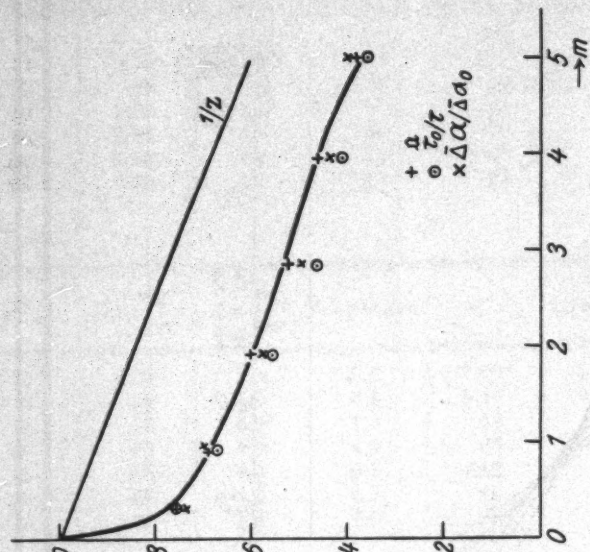


Fig. 6
Kohlr. Dissoziationsgrad a; τ_0/τ; $\bar{\Delta}\alpha/\bar{\Delta}_0\alpha$; $1/z$ in Abhängigkeit von der Konzentration

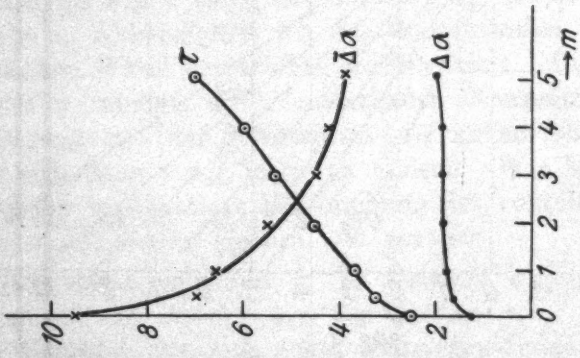


Fig. 5
Abklingungsdauer u. Scheitelwert in Abhängigkeit von der Konzentration ($\Delta\alpha$ u. $\bar{\Delta}\alpha$ in mgr/mm; τ in 10^3 · sec)

wirklichem Dissoziationsgrad D und der Summe der Ionenbeweglichkeiten $u + v$. Es ist also ein Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit ersichtlich, falls anzunehmen ist, daß der Abfall von a auf ein Sinken von $u + v$, nicht von D zurückzuführen ist. Jedenfalls haben wir das experimentelle Er-

gebnis: Die Abklingungsgeschwindigkeit ist proportional dem Kohlrauschschen Dissoziationsgrad.

2. *Scheitelwert* $\Delta\alpha$. Von dem zu Beginn der Hängezeit ($t = 0$) vorhandenen experimentell unmittelbar zugänglichen $\Delta\alpha$ ist der wahre, ganz frischer Oberfläche zukommende Scheitelwert $\bar{\Delta}\alpha$ zu unterscheiden, der nach Feststellung des Beginns des Alterns (vgl. I, 1: Funkenbild) extrapolatorisch

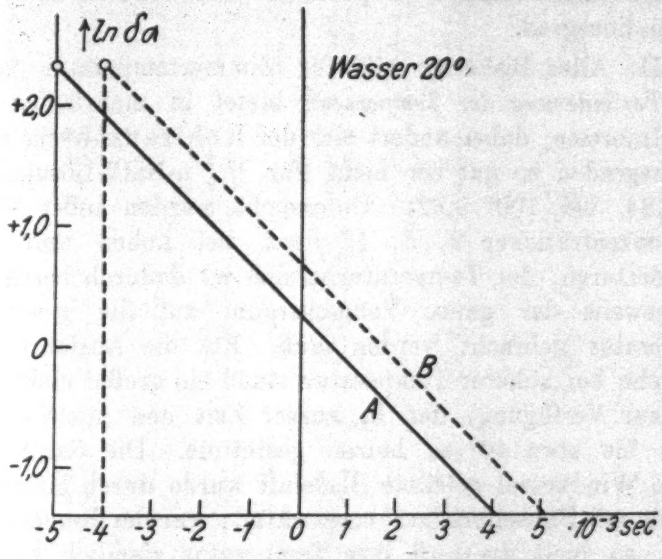


Fig. 7
Abklingungskurven für die seitherige Röhre (*A*) und für die neue Röhre (*B*) mit kürzerer Einschlüpfzeit

erschlossen werden kann. Bei dem meistbenutzten Steigrohr und dem üblichen Blasedruck ist bei Beginn der Hängezeit die Flüssigkeitsoberfläche etwa $5 \cdot 10^{-3}$ sec alt. Die Kurven sind also bis etwa $-5 \cdot 10^{-3}$ sec rückwärts zu verlängern, um zum wahren Scheitelwert zu gelangen.[1])

Um die Berechtigung dieser Extrapolation zu prüfen, wurden mit einem Steigrohr mit kegelförmiger Spitze, bei dem eine kürzere Einschlüpfzeit zu erwarten ist, die Messungen für Wasser wiederholt. Die Einschlüpfzeit war hier etwa

1) Auch für die Kurven bei Schmidt u. Steyer, a. a. O., gilt diese Bemerkung.

$1 \cdot 10^{-3}$ sec kürzer, $\Delta\alpha$ größer; die Extrapolation auf $\overline{\Delta}\alpha$ ($-4 \cdot 10^{-3}$ sec rückwärts) ergab gute Übereinstimmung mit dem früher gefundenen Wert (Fig. 7).

Damit kommt man (Fig. 5) zu sehr hohen Scheitelwerten, die außerdem bis zur gesättigten Lösung *abnehmen*. Der Quotient $\overline{\Delta}\alpha / \overline{\Delta}\alpha_0$ folgt bemerkenswerterweise wieder dem Kohlrauschschen Dissoziationsgrad. Also auch der Scheitelwert ist wahrscheinlich proportional dem Kohlrauschschen Dissoziationsgrad.

III. Alles Bisherige gilt für Zimmertemperatur (20° C). Eine *Veränderung der Temperatur* bietet in mehrfacher Hinsicht Interesse; dabei ändert sich der Kohlrauschsche Dissoziationsgrad α so gut wie nicht (für $^1/_{10}$ n-NaCl-Lösung[1]) bei 18° 0,84, bei 100° 0,82). Untersucht wurden außer Wasser die Konzentrationen 2, 5, 18 Proz. bei hohen und tiefen Temperaturen; der Temperaturbereich ist dadurch beschränkt, daß jeweils der ganze Versuchsraum auf die gewünschte Temperatur gebracht werden muß. Für die Ausführung der Versuche bei höherer Temperatur stand ein großer elektrischer Ofen zur Verfügung, der in kurzer Zeit den (nicht großen) Raum bis etwa 40° zu heizen gestattete. Die durch einen großen Windkessel geleitete Blaseluft wurde durch Heizen des Kessels mit Bunsenbrenner vorgewärmt; war der Kessel einmal warm, so hielt die Luft ihre Temperatur ziemlich konstant. Auch die Lösung selbst wurde, um die Anheizzeit abzukürzen, vorgewärmt. Die Versuche zeigten, daß die drei Temperaturen (Blaseluft, Lösung, Zimmer) nicht genau gleich zu sein brauchten, insofern die Zimmertemperatur die Temperatur der Druckluft auf ihren Weg und dadurch auch die der hochgesaugten Lösung sich angleicht, so daß bei kleinen Temperaturunterschieden die Zimmertemperatur als ausschlaggebend betrachtet werden kann. Die tieferen Temperaturen wurden durch die Winterkälte erzielt; wenn während des Arbeitens die Temperatur einige Grad stieg, wurde mit mittleren Werten gerechnet. Tab. 2[2]) enthält die wichtigsten Versuchsergebnisse.

---

1) Nach Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen.

2) Die Abklingungskurven für die verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen sind hiernach leicht zu zeichnen (analog Fig. 4).

Tabelle 2

Wasser

°C	$\eta \cdot 10^3$ CGS	$\Delta\alpha \frac{mg}{mm}$	$\tau \cdot 10^3$ sec	$\tau \cdot \frac{T}{\eta}$	$\overline{\Delta\alpha} \frac{mg}{mm}$	$\alpha_{t=0} \frac{mg}{mm}$
0	18[1])	—	—	—	—	—
4	16	0,2	4,5	77	0,6	8,2
7	14	0,4	3,8	75	1,6	9,2
10	13	1,0	3,3	76	4,0	11,6
13	12	1,6	3,2	75	7,3	14,8
20	10	1,4	2,5	74	9,5	16,9
30	8	0,6	1,8	68	10,0	17,8
			2 Proz.			
10	13,5	1,0	4,5	94	3,0	10,6
20	10,5	1,6	3,3	93	7,0	14,5
35	8	1,0	2,0	79	10,0	17,3
40	7	0,5	1,7	80	10,0	17,2
			5 Proz.			
5	16	0,7	5,0	87	2,0	9,8
10	14	1,1	4,6	93	3,5	11,2
20	11	1,8	3,7	98	7,5	15,0
30	9	1,45	2,6	88	10,0	17,4
40	7	1,0	2,0	89	10,0	17,2
			18 Proz.			
5	21	0,7	7,7	102	1,5	9,8
10	18	1,1	6,7	105	2,0	10,1
20	15	1,8	5,5	107	4,5	12,5
35	10	1,4	3,6	110	5,5	13,3

1. *Die Abklingungsdauer* nimmt bei allen Konzentrationen *ab* mit zunehmender Temperatur; und zwar zeigt sich, daß der Ausdruck $\tau \cdot \frac{T}{\eta}$ für jede Konzentration einen innerhalb der Versuchsfehler konstanten Wert hat. Betrachtet man andererseits τ für mehrere Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration, so findet man, daß τ_0/τ wieder nahe mit dem Kohlrauschschen Dissoziationsgrad zusammenfällt. Während also für festes T $1/\tau$ proportional a ist, ist für festes a $1/\tau$ proportional T/η.

Da der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung nahe zusammenfällt mit dem der Ionenbeweglichkeit[2]) (die feineren Unterschiede können bei diesen Versuchen nicht zum Ausdruck

1) In runden Zahlen nach Landolt-Börnstein.

2) Vgl. dazu P. Lenard, Wanderungsgeschwindigkeit, S. 730.

kommen), so findet man also auch hier, daß die Abklingungsgeschwindigkeit Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit zeigt, und zwar (hier wie bei der Abhängigkeit von der Konzentration) *proportional* derselben zu sein scheint.

2. *Scheitelwert* $\Delta\alpha$. Die Kurve für Wasser erreicht, von 0° ausgehend, ein Maximum zwischen 10 und 15°, fällt dann ab, um sich (wohl asymptotisch) wieder 0 zu nähern. Ähnlich verlaufen die Kurven der verschiedenen Salzkonzentrationen, die der konzentrierteren Lösungen (von 5 Proz. ab) nahe zusammenfallend, unter 5 Proz. Übergangskurven zur Kurve des reinen Wassers (Fig. 8).

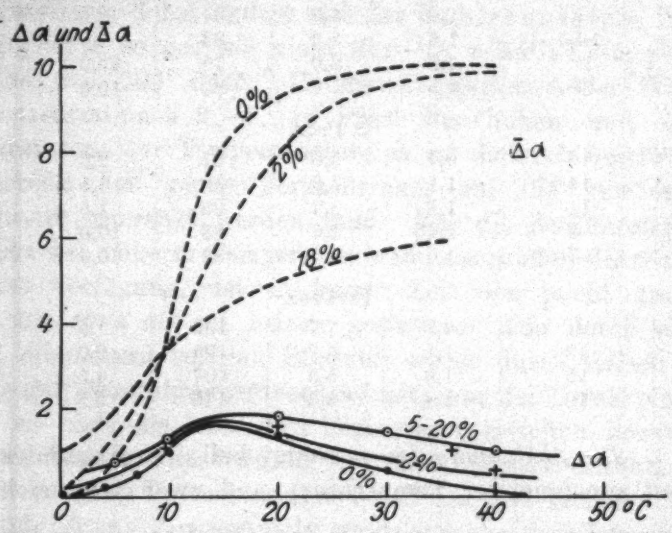


Fig. 8

Abhängigkeit von $\Delta\alpha$ und (schematisch) von $\bar{\Delta}\alpha$ von der Temperatur

Geht man zu dem wieder nur durch Extrapolation erreichbaren *wirklichen Scheitelwert* $\bar{\Delta}\alpha$ über (Fig. 8), so verschiebt sich das Bild. Die $\bar{\Delta}\alpha$-Kurve für Wasser steigt zuerst stark an und bleibt dann ungefähr konstant, um wohl bei höheren Temperaturen ($> 50°$) wieder abzufallen. Die $\bar{\Delta}\alpha$ der Salzkurven verlaufen je konzentrierter desto flacher[1]), und zwar

1) Das heißt, desto mehr tritt die Wasserbewegung in der Oberfläche zugunsten der Ionenbewegung zurück. Vgl. die Abflachung der Temperaturkurven der verschiedenen Wassereigenschaften (Dichte,

in der Art, daß bei tiefen Temperaturen $\bar{\Delta}\alpha > \bar{\Delta}\alpha_0$; in einem mittleren Temperaturbereich $\bar{\Delta}\alpha < \bar{\Delta}\alpha_0$; bei noch höheren Temperaturen vielleicht wieder $\bar{\Delta}\alpha > \bar{\Delta}\alpha_0$. In der Gegend von 10° werden die $\bar{\Delta}\alpha$ ungefähr gleich. Die Kurven für 50—100° mag man sich etwa symmetrisch zu 0—50° denken. Wieder scheint der Kohlrauschsche Dissoziationsgrad die Veränderungen mit zunehmender Konzentration zu beherrschen.

Die absoluten Werte von $\bar{\Delta}\alpha$ sind sehr hoch; Wasser erreicht oberhalb 30° eine Oberflächenspannung gleich der dreifachen statischen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sollte die zeitliche Ausbildung der Oberflächenspannung der Kochsalzlösungen soweit wie zurzeit möglich experimentell geklärt werden. Ein gegen früher vereinfachtes Verfahren (I) ermöglichte die Ausführung der hierzu notwendigen zahlreichen Meßreihen. Die Beobachtung des Funkenbildes im Mikroskop gibt ein Mittel, die Beruhigung der Oberfläche nach Abstellen des Luftstromes zu verfolgen und so den Beginn des Alterns festzulegen. Es sind Abklingungsdauer und Scheitelwert in ihrer Abhängigkeit von Konzentration (II) und Temperatur (III) darzustellen, wobei die erstere, für die nächsten Folgerungen wichtigere dieser beiden Größen unmittelbar zu fassen ist, während die zweite extrapolatorisch erschlossen werden muß. Der Kohlrauschsche elektrolytische Dissoziationsgrad (Produkt aus wirklichem Dissoziationsgrad und Summe der Ionenbeweglichkeiten) beherrscht die Konzentrationsabhängigkeit, der Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeiten beherrscht die Temperaturabhängigkeit der Abklingungsdauer, wogegen der Scheitelwert ein verwickelteres, hier vorläufig nicht näher zu behandelndes Verhalten an den Tag legt. Man kann versuchen, die Ergebnisse zu deuten, indem man zuerst die nur von den Ionen herrührenden Erscheinungen *relativ zu Wasser* (a/a_0) betrachtet, wobei das Bild[1]) der unter dem Einfluß der Molekularkräfte

Kompressibilität, spezifische Wärme, Reibung) mit zunehmendem Druck; Ionenlösungen = höherer innerer Druck. — Das Maximum der $\bar{\Delta}\alpha$ liegt in der Gegend des Minimums der Kompressibilität.

1) P. Lenard, Probl. kompl. Mol. II.

einwärts wandernden Ionenkomplexe als gerechtfertigt erkannt, die Auffassung des Kohlrauschschen Dissoziationsgrades als eines reinen Beweglichkeitsverhältnisses (d. h. die Annahme konstanten, gleich eins zu setzenden wirklichen Dissoziationsgrades) nahegelegt wird und quantitativer Anschluß an die Formeln Hrn. Lenards (Probl. kompl. Mol. II, Kap. V) gewonnen werden kann. Um auch die Erscheinungen bei *Wasser*, denen sich die Ionenwirkungen überlagern, zu verstehen, muß ein Zusammenhang mit der Ausbildung der elektrischen Doppelschicht in der Wasseroberfläche angenommen werden. Denn die gefundenen Zeiten sind sehr viel länger, als sie dem Einwärts- oder Auswärtswandern von Molekeln an der Oberfläche nach den dafür von Hrn. Lenard, a. a. O., entwickelten Gleichungen entsprechen, stimmen aber zu den für die Ausbildung der Doppelschicht gefundenen Zeiten. Die nach hundertstel Sekunden zählende Ausbildungszeit des statischen Oberflächenzustandes ist wohl den Elektronenverschiebungen zuzuordnen, deren Folge die durch die wasserfallelektrischen Erscheinungen nachgewiesene negative Ladung der äußersten Molekelschicht ist.

Die hier nur angedeuteten Gedanken sollen nach Erlangung weiteren, an anderen Ionenlösungen (insbesondere $H^{\cdot}$-Ionen) zu gewinnenden experimentellen Materials weiter verfolgt werden.

Zum Schluß ist es mir Bedürfnis, Hrn. Geh. Rat Lenard, auf dessen Anregung und in dessen Institut die vorliegende Arbeit gemacht wurde, für stete Anteilnahme und Förderung herzlichst zu danken. Ferner sei Hrn. Dr. F. Schmidt für viele Ratschläge bestens gedankt.

Heidelberg, April 1926.

(Eingegangen 10. April 1926.)

4. *Über die Ionisierung von Luft durch Röntgen- und Kathodenstrahlen;*

von Helmuth Kulenkampff

1. Problemstellung

Die Frage, ob die ionisierende Wirkung der Röntgenstrahlen eine direkte oder eine indirekte sei, ist in früheren Jahren vielfach erörtert und erperimentell untersucht worden.[1]) Sie kann heute mit voller Gewißheit dahin beantwortet werden, daß — in Übereinstimmung mit den allgemeinen Vorstellungen über die quantenhafte Absorption der Strahlung — die Ionisierung überwiegend indirekt erfolgt: die Strahlung erzeugt, für jedes absorbierte $h\nu$, ein Photoelektron entsprechender Geschwindigkeit und dieses ionisiert das Gas; dabei ist die von ihm gebildete Ionenzahl so groß, daß das eine Ionenpaar, welches bereits primär bei der Bildung des Photoelektrons entsteht, demgegenüber nicht in Betracht kommt. Bei harten Röntgenstrahlen treten zu den Photoelektronen hinzu die Rückstoßelektronen des Comptoneffektes, deren Geschwindigkeit jedoch sehr klein gegenüber derjenigen der Photoelektronen ist.

Die älteren Untersuchungen konnten nicht immer eine ganz eindeutige Entscheidung in dieser Frage bringen; die schönen Nebelspuraufnahmen von C. T. R. Wilson[2]) lassen aber keinen Zweifel mehr, daß der Vorgang sich in der hier skizzierten Weise abspielt. Die Bahn eines Röntgenstrahls, welcher die Nebelkammer durchsetzt, ist selbst von Ionen völlig frei, nur stellenweise gehen von ihr die Bahnen der Photoelektronen, bei harten Röntgenstrahlen auch die kurzen Bahnen der Comptonelektronen aus.

1) Zusammenstellung der Literatur z. B. bei Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 5.

2) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 104. S. 1 u. 192. 1922.

Es muß demnach eine sehr einfache Beziehung bestehen zwischen der durch Röntgenstrahlen (indirekt) bewirkten Ionisierung und der direkt durch primäre Kathodenstrahlen hervorgerufenen, eine Beziehung, auf die zuerst Holthusen[1]) hingewiesen hat und die nach dem vorstehenden unmittelbar einleuchtend ist. Es muß nämlich die bei der Absorption eines Röntgenquants $h\nu$ in der Luft gebildete Anzahl S von Ionenpaaren gleich sein der von einem Kathodenstrahlelektron erzeugten, wenn dessen Geschwindigkeit v die Beziehung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h\nu$$

erfüllt. Setzen wir

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{S} \cdot h\nu = \varepsilon$$

wobei also ε die im Mittel zur Erzeugung je eines Ionenpaares verbrauchte Energie bedeutet, so können wir unsere Behauptung auch so formulieren, daß diese Größe ε die gleiche sein muß für Röntgen- und Kathodenstrahlen. Die Gleichheit kann zunächst allerdings nur für den Fall behauptet werden, daß Frequenz und Geschwindigkeit der Strahlen einander durch die obige lichtelektrische Gleichung zugeordnet sind; eine Einschränkung, die wir jedoch später fallen lassen können.

Holthusen hat auf Grund dieses Gedankenganges versucht, aus Beobachtungsdaten für Kathodenstrahlen Zahlen abzuleiten, welche eine Berechnung der Energie von Röntgenstrahlen aus gemessener Ionisierung ermöglichen sollen. Es ist dies in leicht ersichtlicher Weise auszuführen, wenn die Größe S (bzw. ε) für Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit bekannt ist. Holthusen benutzte die von Lenard[2]) angegebenen Zahlenwerte für S, die wir in der folgenden Tab. 1 für einige Geschwindigkeiten wiedergeben. In der dritten Spalte findet man die daraus berechneten Werte für ε, wobei die Energie in üblicher Weise in Volt ausgedrückt ist.

---

1) H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen 26. S. 211. 1919.

2) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelberg, Akademie, 1918. Zahlen für S vgl. dort in Tab. IV, S. 262; aus den dort angegebenen Zahlen sind die obigen für abgerundete kVolt-Zahlen interpoliert.

Tabelle 1

Geschwindigkeit (kVolt)	S (Lenard)	ε (Volt/Ionenpaar)
5	6 + 1	715
10	18 + 1	525
20	71	282
30	130	230
40	200	200
50	280	179
60	370	162

Übertragen auf Röntgenstrahlen würden diese Zahlen erwarten lassen, daß beim Vergleich von Strahlen verschiedener Frequenz die Ionisierung durchaus kein richtiges Maß der Energie ist, daß vielmehr mit abnehmender Frequenz ein immer größer werdender Energiebetrag zur Erzielung gleicher Ionisierung erforderlich ist.

Dieser Folgerung scheinen nun experimentelle Untersuchungen an Röntgenstrahlen, über die ich kürzlich in dieser Zeitschrift ausführlich berichtet habe[1]), völlig zu widersprechen. Diese Messungen haben ergeben, daß

1. ε von der Frequenz der Röntgenstrahlen unabhängig und
2. dem Betrage nach

$$\varepsilon = 35 \pm 5 \text{ Volt/Ionenpaar}$$

anzunehmen ist. Die Untersuchung bezog sich allerdings nur auf ein beschränktes Frequenzintervall, dem, nach der lichtelektrischen Gleichung, Kathodenstrahlgeschwindigkeiten von etwa 7 bis 22 kVolt entsprechen.

Es entsteht die Frage, ob die große Diskrepanz zwischen dem Ergebnis meiner Messungen und den berechneten Zahlen der Tab. 1 zu erklären ist. Daß und wie dies möglich ist, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.

2. Allgemeine Betrachtungen über die von einem Kathodenstrahlelektron insgesamt erzeugte Ionenzahl S

Wir halten im folgenden durchaus fest an der eingangs beschriebenen Äquivalenz zwischen der Ionisierung durch Röntgen- und Kathodenstrahlen; abzuändern sind die in Tab. 1 aufgeführten Werte für S.

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 79. S. 97. 1926.

Diese sollen die Zahl der Ionenpaare angeben, die ein Kathodenstrahlelektron auf seinem *ganzen* Wege in Luft bildet; sie sind — abgesehen von sehr kleinen Geschwindigkeiten (s. unten) — bisher direkt noch nicht gemessen worden. Experimentell bestimmt ist nur die auf einem relativ zur Gesamtlänge sehr kurzen *Teil* der Bahn gebildete Ionenzahl (in der Lenardschen Bezeichnungsweise die „differentielle Sekundärstrahlung"), die, bezogen auf 1 cm Strahllänge in Luft von normalem Druck, im Anschluß an Lenard mit s bezeichnet werden soll.

Ist s für verschiedene Kathodenstrahlgeschwindigkeiten bekannt, so kann daraus S berechnet werden, wenn außerdem

1. die mittlere Bahnlänge eines Kathodenstrahlelektrons in Luft und

2. die Geschwindigkeit in jedem Punkte dieser Bahn bekannt sind.

Lenard geht nun von der Annahme aus, daß die Bahnlänge im wesentlichen durch die *Absorption*, wie er sie auf Seite 31 seines Buches definiert, bestimmt sei; es ergibt sich dann, daß in erster Näherung die Geschwindigkeit längs der Bahn als konstant betrachtet werden kann. Im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten soll nämlich die Wahrscheinlichkeit plötzlicher Absorption gegenüber den allmählich erfolgenden Geschwindigkeitsverlusten so groß sein, daß die letzteren in der Energiebilanz nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Durch sie ist jedoch eine größte mögliche Bahnlänge R festgelegt dadurch, daß am Ende die Geschwindigkeit auf den Wert 0 reduziert ist. Weitaus die meisten aller Elektronen scheiden aber bereits viel früher aus dem Strahle aus.

Bezeichnet man mit α den Absorptionskoeffizienten, so ist

$$S = \int_0^R e^{-\alpha x} \cdot s \cdot dx \tag{1}$$

integriert über den wahren Strahlweg x. Die Größen α und s sind noch von der Geschwindigkeit und damit von x abhängig; da aber, verglichen mit der starken Abnahme des Exponentialausdrucks, die Abhängigkeit nur gering ist, kann man in erster Annäherung $S = \frac{s}{\alpha}$ setzen. Nach Gleichung (1) sind die oben

benutzten Werte für S von Lenard aus s und α berechnet.

Eine andere Auffassung, wie man sie beispielsweise in der englischen Literatur fast ausschließlich vertreten findet, geht dahin, umgekehrt gerade den Geschwindigkeitsverlusten die ausschlaggebende Rolle zuzuschreiben und die wahre Absorption als einen äußerst seltenen Vorgang zu betrachten. Die letztere, d. h. Geschwindigkeitsverluste von relativ großem Betrage in *einer* Stufe, hat man sich hiernach wohl als stets mit der Emission von Röntgenstrahlen verbunden zu denken. Entsprechend dem geringen Nutzeffekt der Röntgenstrahlerzeugung wird sie also am Energieumsatz höchstens mit einigen Prom. beteiligt sein.[1])

Wir können also diese Auffassung kurz folgendermaßen charakterisieren: *Jedes* Elektron läuft so weit, bis seine Geschwindigkeit allmählich auf den Wert 0 herabgesetzt ist; da die Geschwindigkeitsverluste überwiegend in kleinen Stufen und annähernd gleichmäßig erfolgen, ist die Strahllänge aller Teilchen von gleicher Anfangsgeschwindigkeit nahe die gleiche. Es existiert also, wie für α-Strahlen, auch für Kathodenstrahlen eine definierte *Reichweite*.

Von anderen Untersuchungsmethoden, aus denen meist nur indirekte Schlußfolgerungen gezogen werden können, unterscheidet sich die Wilsonsche Nebelmethode besonders vorteilhaft dadurch, daß sie ein unmittelbares Abbild der wahren Strahllängen zu geben vermag. Die von Wilson veröffentlichten Aufnahmen (es sei hier besonders auf die Figg. 4 und 5 auf Tafel 17 und 18 der obengenannten Arbeit verwiesen) zeigen nun keineswegs eine Verteilung der Bahnlängen, wie sie bei überwiegendem Einfluß einer wahren Absorption erwartet werden müßte: häufigstes Vorkommen sehr kurzer Bahnen und exponentielle Abnahme der Anzahl mit wachsender Bahnlänge. Man bemerkt vielmehr, innerhalb relativ sehr enger Grenzen, gleiche Strahllängen; die Schwankungen können

1) Der ebenfalls seltene Fall großer Energieübertragung an ein Elektron eines durchquerten Atoms („verzweigte Bahnen" bei Wilson, a. a. O.) kann hier außer Betracht bleiben, da ein solches schnelles Sekundärelektron seinerseits eine dem Energieverlust des Primärelektrons entsprechende Anzahl Ionen erzeugt.

nach Wilson zwanglos durch die sicher vorhandenen Unterschiede in der Anfangsgeschwindigkeit erklärt werden. Mir scheinen gerade diese Untersuchungen mit Notwendigkeit zur Auffassung vom wesentlichen Einfluß der Geschwindigkeitsverluste und zum Begriff der Reichweite zu führen.

Wenn wir also damit das Vorkommen wahrer Absorptionen im wesentlichen leugnen, so widerspricht unsere Auffassung doch keineswegs der Beobachtungstatsache, daß die Intensität eines Kathodenstrahls (gemessen durch die Anzahl der Elektronen) beim Durchgange durch Materie abnimmt. Man kann diese Schwächung, statt sie der plötzlichen Bremsung eines Teiles der Elektronen zuzuschreiben, auch als eine Wirkung der Diffusion, insbesondere der Rückdiffusion, ansehen. Neuere Beobachtungen von Schonland[1]) legen gerade diese Auffassung vom „Absorptionsvorgang" sehr nahe. Schonland findet bei parallel auf eine Folie auffallenden Kathodenstrahlen, daß bei hinreichend dünner Folie in dieser überhaupt keine Elektronen festgehalten werden, daß sie vielmehr sämtlich entweder hindurchgehen oder nach Ablenkung um mehr als 90° an der Eintrittsseite wieder erscheinen. Erst in dickeren Folien wird ein Teil festgehalten, der mit weiterer Vergrößerung der Foliendicke zunimmt; es sind dies offenbar diejenigen Elektronen, deren *ganze* Bahn infolge vielfacher Krümmungen im Innern der Folie verläuft.

Mir sind keine Versuche bekannt, welche mit der Anschauung, daß die Intensitätsabnahme allein eine Folge der Diffusion sei, im Widerspruch stehen; auf der anderen Seite findet die dann folgende Auffassung von der Reichweite der Strahlen eine Bestätigung durch die Wilsonschen Versuche. Sie soll deshalb im folgenden zugrunde gelegt werden.

Es ist demgemäß bei der Berechnung von S aus s der Exponentialfaktor $e^{-\alpha x}$ aus (1) zu streichen und

$$S = \int_0^R s(x)\,dx \tag{2}$$

zu setzen. Wir haben hier $s = s(x)$ geschrieben, um anzudeuten, daß es jetzt wesentlich auf die Änderung von s längs des Strahlweges x ankommt.

1) B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. A 108. S. 187. 1925.

Zur Neuberechnung von S entnehmen wir Zahlenwerte für s in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen der kritischen Zusammenstellung bei Bloch[1]), wie sie auch im Lenardschen Buche angegeben sind. Zu beachten ist, daß gerade im Bereich mittlerer Geschwindigkeiten, für den wir uns hier interessieren, aus den vorhandenen Messungen keine ganz zuverlässigen Zahlen zu erhalten sind, wie im einzelnen aus der genannten Arbeit von Bloch zu ersehen ist.

Es ist weiter erforderlich die Kenntnis der Reichweite R der Kathodenstrahlen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit oder, was auf dasselbe herauskommt, die Kenntnis des Geschwindigkeitsverlaufes in jedem Punkte der Bahn eines anfangs schnellen Elektrons. Wir müssen im folgenden hierauf zunächst näher eingehen.

3. Ermittlung der Reichweite R in Luft

Beim Studium des vorhandenen Beobachtungsmaterials gewinnt man zunächst ein wenig einheitliches Bild und erst eine kritische Sichtung ermöglicht es, hieraus einigermaßen zuverlässige Zahlenwerte abzuleiten. Für die Diskussion erweist es sich als nützlich, von einer theoretischen Darstellung auszugehen; sie ermöglicht eine bequeme und übersichtliche Einordnung.

Nach der bekannten Thomson-Whiddingtonschen Gleichung ist die Geschwindigkeit eines Elektrons von der Anfangsgeschwindigkeit v_0 nach Durchlaufen einer Schichtdicke x auf den Betrag v_x heruntergegangen, der durch

$$v_x^4 = v_0^4 - b \cdot x \tag{3}$$

bestimmt ist. Darin ist in erster Näherung b eine Materialkonstante und der Dichte proportional. Die Verfeinerung der Theorie durch Bohr[2]) führte zu dem gleichen Gesetz, jedoch mit dem Zusatz, daß

$$b = \frac{16\pi e^4 N}{m^2} \sum_i \log\left(\frac{1{,}123\, m\, v^3}{4\pi e^2 \nu_i}\right) = b_0 \cdot \log(b_1 v^3) \tag{4}$$

zu setzen ist. Es bedeuten darin e und m Ladung und Masse des Elektrons, N die Anzahl der Atome pro cm³ und ν_i im wesentlichen die Umlaufsfrequenzen der Atomelektronen. Der

1) S. Bloch, Ann. d. Phys. 38. S. 559. 1912.
2) N. Bohr, Phil. Mag. 25. S. 10. 1913 und 30. S. 581. 1915.

letzteren wegen ist für b keine strenge Massenproportionalität zu erwarten; außerdem bewirkt der logarithmische Faktor eine geringe, bei kleinen Geschwindigkeiten stärker hervortretende Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Aus (3) und (4) erhält man leicht die Reichweite R, nämlich mit $v_e = 0$. Man bestimmt sie am einfachsten graphisch aus der Kurve der Geschwindigkeitsabnahme.

Wir stellen zunächst in Fig. 1 den Verlauf der Größe b in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit V dar, wie er sich nach (4) berechnet, ferner in Fig. 2 die hieraus ermittelten Reichweiten; beide Kurven beziehen sich auf Luft von Atmosphärendruck. Es ist dabei von den beiden Konstanten b_0 und b_1 der Gleichung (4) b_0 so angenommen worden, daß sich die Kurven der Figg. 1 und 2 den vorhandenen Beobachtungen möglichst gut anpassen; dies erfordert

$$b_0 = 7{,}3 \cdot 10^{38}$$

Der Wert ist kleiner als der aus der theoretischen Formel (4) sich ergebende ($12{,}6 \cdot 10^{38}$), der jedoch ersichtlich den Beobachtungen nicht gerecht wird.[1]) Die Konstante b_1 ist maßgebend für die geringe Krümmung der Kurve, wie sie sich in Fig. 1 zeigt, jedoch kann sie, da ihr Einfluß gering ist und die Beobachtungen an Kathodenstrahlen wenig genau sind, aus diesen selbst nicht bestimmt werden. Theoretisch ist sie aus den Frequenzen ν_i bzw. einem Mittelwert $\bar{\nu}$ derselben zu berechnen; einen solchen hat Bohr (in der zweiten der genannten Arbeiten) aus Messungen über den Geschwindigkeitsverlust von α-Strahlen in Luft zu rund $\bar{\nu} = 4{,}6 \cdot 10^{16}$ abgeleitet. Daraus ergibt sich

$$b_1 = 7 \cdot 10^{-27}$$

und dieser Wert ist den Kurvendarstellungen zugrunde gelegt.

Zur Prüfung der Rechnung müssen in erster Linie Messungen herangezogen werden, welche direkt an Luft aus-

1) Es steht dies scheinbar im Widerspruch mit einer Angabe bei H. A. Kramers, Phil. Mag. 46. S. 836. 1923, der Übereinstimmung des theoretischen Zahlenwertes mit Messungen von Terrill findet. Jedoch ist zu beachten, daß die letzteren mit Kathodenstrahlen von 25 bis 50 kVolt Geschwindigkeit ausgeführt wurden, während Kramers die Berechnung für $V = 10$ kVolt ausführt. Tatsächlich ist also auch hier die Differenz vorhanden.

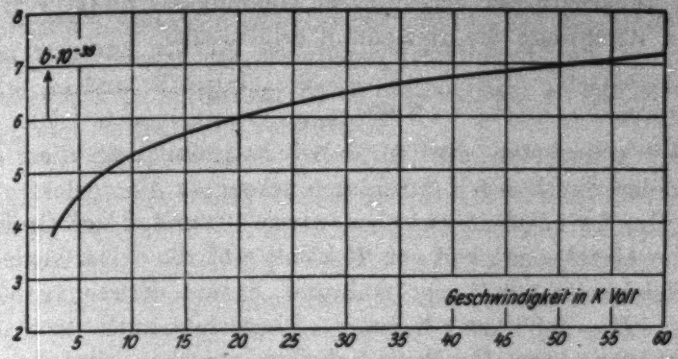


Fig. 1. Berechneter Verlauf des Faktors b aus dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz

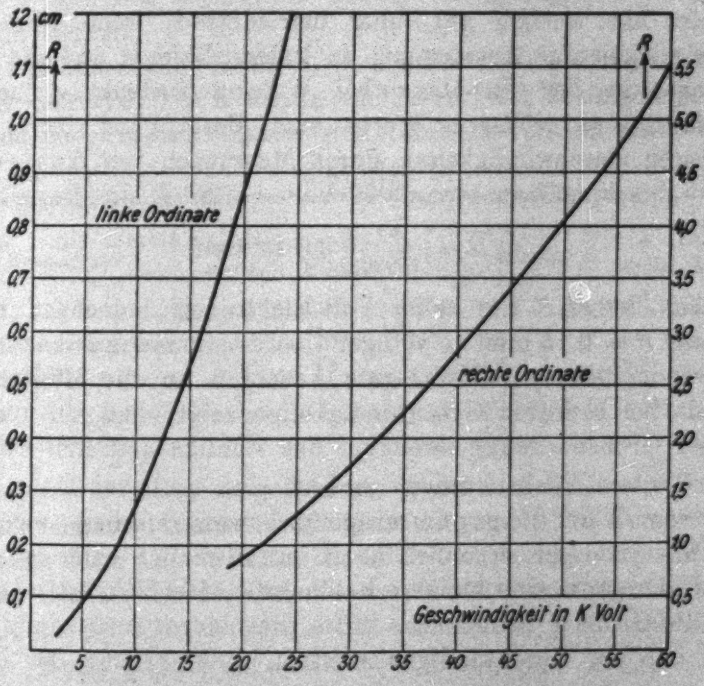


Fig. 2. Berechnete Werte für die Reichweiten in Luft

geführt sind, und zwar sind hier vor allem die Bestimmungen der Reichweite anzuführen, die C. T. R. Wilson durch Ausmessen der Bahnlängen in seinen Nebelaufnahmen vorgenommen

hat.[1]) Innerhalb der erreichbaren Genauigkeit findet Wilson für die Reichweite die Beziehung erfüllt, daß

$$\sqrt{R} = \frac{V}{21000} \quad (V \text{ in Volt})$$

ist. Am genauesten dürften dabei bestimmt sein die Bahnlängen der durch Ag-K-Strahlung erzeugten Photoelektronen, deren Geschwindigkeit zwischen etwa 19 und 24 kVolt liegt. Für eine Geschwindigkeit von 21 kVolt gibt die obige Gleichung eine Reichweite von 1 cm, während unsere Kurve in Fig. 2 hierfür $R = 0{,}96$ cm liefert. Photoelektronen von Cu-K-Strahlung, deren Geschwindigkeiten zwischen etwa 4,8 und 8,6 kVolt liegen, haben nach Wilson Bahnlängen zwischen 0,6 und 1,7 mm gegenüber Reichweiten zwischen 0,7 und 2,1 mm nach unserer Berechnung. Die Übereinstimmung ist also hier weniger gut, aber befriedigend, wenn man die Schwierigkeit der Ausmessung so kurzer Bahnen und die Inhomogenität der Strahlung bei Wilson bedenkt. Zudem finden unsere größeren Werte eine Bestätigung bei noch kleineren Geschwindigkeiten durch Messungen von Anslow[2]), die — bis hinauf zu etwa 2000 Volt — für R die Beziehung

$$\sqrt{R} = \frac{V}{15900} \quad (V \text{ in Volt})$$

ergeben haben. Für 2000 Volt-Elektronen berechnet man hieraus $R = 0{,}16$ mm, in völliger Übereinstimmung mit unserer Kurvendarstellung. Dieser gute Anschluß an die Messungen gerade bei kleinsten Geschwindigkeiten zeigt, daß wir für b_1 in der Größenordnung zweifellos das richtige getroffen haben.

Weitere Beobachtungen an Luft sind noch von Lenard[3]) und von Whiddington[4]) ausgeführt worden; diese weichen von allen übrigen erheblich ab (Lenard findet eine größere, Whiddington eine kleinere Reichweite). Bei Whiddington, der die Größe b bestimmte, dürfte dies darauf zurückzuführen sein, daß der Geschwindigkeitsverlust im Al-Fenster der Ent-

1) C. T. R. Wilson, a. a. O.

2) G. A. Anslow, Phys. Rev. 25. S. 484. 1925.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. u. Ch. 56. S. 261. 1895, sowie in seinem Buche S. 70.

4) R. Whiddington, Proc. Roy. Soc. A 86. S. 360. 1912.

ladungsröhre mitgemessen und hierfür nur eine recht unsicher ermittelte Korrektion angebracht wurde. Bei Lenards Beobachtungen wurde die Strahlgeschwindigkeit nur durch eine Funkenstrecke bestimmt; da R proportional v^4 ist, ist der abweichende Wert wohl verständlich.

Zur weiteren Prüfung unserer Kurven können Beobachtungen über die Geschwindigkeitsverluste in Aluminium herangezogen werden. Bei der Umrechnung dieser Messungen auf Luft ist zu beachten, daß, wie wir bereits hervorgehoben haben, keine strenge Proportionalität mit der Dichte zu erwarten ist. Bohr hat in seiner obengenannten Arbeit aus Messungen an α-Strahlen abgeleitet, daß im Falle des Al für $\bar{\nu}$ ein etwa doppelt so großer Wert als für Luft anzunehmen ist. Es müssen also die massenproportional umgerechneten Al-Werte noch um den konstanten Betrag von $b_0 \cdot \log 2 = 5 \cdot 10^{30}$ erhöht werden.

Werte für die Größe b, wie sie den vorliegenden Messungen von v. Baeyer[1]), Whiddington[2]), Terrill[3]), Klemperer[4]) und Becker[5]) zu entnehmen sind, sind in der folgenden Tab. 2

Tabelle 2

Beobachter	Geschwindigkeitsbereich (kVolt)	$b \cdot 10^{-30}$ umgerechnet auf Luft	$b \cdot 10^{-30}$ nach Fig. 1
v. Baeyer	36 bis 120	6,8	6,6 bis (8,5)
Becker	30 „ 80	5,6	6,5 „ (7,6)
Terrill	25 „ 50	7,2	6,3 „ 6,9
Whiddington	8 „ 20	4,1	5,1 „ 6,0
Klemperer	6 „ 13	3,6	4,8 „ 5,6

aufgeführt, in der angegebenen Weise auf Luft umgerechnet. Jede einzelne Meßreihe ist nicht so genau, daß der systematische Gang von b mit v deutlich in Erscheinung tritt; es sind deshalb in der Tabelle nur Mittelwerte notiert. Diesen sind in der vierten Spalte die aus unserer Fig. 1 abzulesenden Werte gegenübergestellt.

1) O. v. Baeyer, Phys. Ztschr. 13. S. 485. 1912.
2) R. Whiddington, a. a. O.
3) H. M. Terrill, Phys. Rev. 22. S. 101. 1923.
4) O. Klemperer, Ztschr. f. Phys. 34. S. 532. 1925.
5) A. Becker, Ann. d. Phys. 78. S. 209. 1925.

Bei großen Geschwindigkeiten zeigt sich eine recht befriedigende Übereinstimmung unserer berechneten Kurve mit den Messungen von v. Baeyer, Becker und Terrill, besonders, wenn man diese zu einem gemeinsamen Mittelwert zusammenfaßt. Auffallend ist zunächst die starke Differenz bei den kleinen Geschwindigkeiten, die scheinbar eine stärkere Abnahme von b mit der Geschwindigkeit verlangt. Abgesehen davon, daß eine solche (kleinere Werte für b bedeuten größere Reichweite) zum Widerspruch mit den oben besprochenen Ergebnissen von Wilson und Anslow führen würde, ist die hier erscheinende Abweichung dem Sinne nach auch wohl verständlich. Es wird nämlich bei den Messungen der *häufigste* Geschwindigkeitsverlust bestimmt, der kleiner ist als der von uns betrachtete *mittlere*, wie Bohr (a. a. O.) theoretisch gezeigt hat und wie auch die Kurven bei Klemperer erkennen lassen. Wie groß dieser Unterschied zahlenmäßig ist, läßt sich den Messungen nicht entnehmen, da die magnetischen Spektren der durch die Al-Folie hindurchgegangenen Strahlen aus verschiedenen Gründen die wahre Geschwindigkeitsverteilung nicht richtig wiedergeben und da auch infolge Diffusion die wahren Strahlwege verschieden lang sind. Bei größeren Primärgeschwindigkeiten arbeitet man im allgemeinen mit relativ geringeren Geschwindigkeitsverlusten, so daß dort diese Einflüsse weniger bedeutungsvoll sind.

Direkte Bestimmungen der Reichweite in Al hat Schonland (a. a. O.) ausgeführt; er zeigt, daß sich seine Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit von der Geschwindigkeit durch die Bohrsche theoretische Formel darstellen lassen, mit befriedigender Übereinstimmung. Die von ihm ermittelten Zahlenwerte liegen jedoch, massenproportional umgerechnet, im Mittel um etwa 25 Proz. tiefer als die von uns berechneten, während sie nach dem obengesagten sogar höher liegen sollten. Es werden aber auch bei Schonland nicht die wahren Strahllängen, sondern ihre Projektion auf die Primärstrahlrichtung gemessen. Gerade aus diesem Grunde ist die Bestimmung aus den Geschwindigkeitsverlusten vorzuziehen: dort können dünne Schichten benutzt werden, bei denen die Diffusion noch nicht erheblich ist, während Schonland die maximal noch durchlässige Dicke bestimmt, in der der Strahl bereits völlig diffus

geworden ist. Seine Werte sind also offenbar mit einem „Umwegfaktor" zu multiplizieren; dieser ist nach Lenard nahe unabhängig von der Geschwindigkeit und für Al bei völlig diffus auffallender Strahlung etwa = 1,8. Da bei Schonland die Strahlen parallel auftreffen, muß der Faktor dort kleiner angenommen werden. Man erhält eine befriedigende Übereinstimmung, wenn man ihn zu etwa 1,5 wählt; dieser Wert ist nach dem Vorstehenden durchaus plausibel. Immerhin bleibt in diesem Falle eine erhebliche Unsicherheit im Zahlenwert bestehen; wichtiger ist, daß die Messungen von Schonland den *Verlauf* der Kurve bestätigen.

Zusammenfassend wird man sagen können, daß die oben durchgeführte Berechnung der Reichweiten in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in befriedigender Übereinstimmung mit den vorliegenden Beobachtungen steht und daß sie, soweit die verschiedenen Beobachtungen untereinander differieren, eine gut begründete Mittelung darstellt.

4. Neuberechnung der insgesamt von einem Elektron gebildeten Ionenzahl S

Die Kenntnis von s und R in Abhängigkeit von der Strahlgeschwindigkeit ermöglicht es jetzt, auf dem vorgeschlagenen neuen Wege die von einem Kathodenstrahlelektron insgesamt auf seiner ganzen Bahn gebildete Anzahl S von Ionenpaaren — gemäß der obigen Gleichung (2) — zu berechnen. Man verfährt dabei am einfachsten graphisch, indem man die pro Zentimeter Strahllänge gebildete Ionenzahl s in Abhängigkeit von der Reichweite R aufträgt, wie dies in Fig. 3 geschehen ist. Die gesuchte Größe S ist dann ersichtlich gegeben durch die Größe der Fläche, welche von der im Punkte der betreffenden Anfangsreichweite errichteten Ordinate sich nach links erstreckt und durch die Kurve und die Koordinatenachsen begrenzt wird. In der Figur sind verschiedene derartige Ordinaten eingetragen für Reichweiten, welche nach Fig. 2 den beigeschriebenen Anfangsgeschwindigkeiten entsprechen. Die Größe der zwischen je zweien dieser Ordinaten liegenden Flächenstücke ist ebenfalls eingetragen; die Zahlen geben die auf dem betreffenden Teile der Bahn gebildete Anzahl von Ionenpaaren an. Zu bemerken ist, daß die Kurvendarstellung

nur bis zu einer kleinsten Geschwindigkeit von 2,5 kVolt ausgeführt ist; für tiefere Spannungen würde die Berechnung zu unsicher werden. Es ist dann für die auf diesem letzten Teile der Bahn gebildete Ionenzahl versuchsweise die gleiche Zahl eingesetzt, wie sie sich aus dem Flächenstück zwischen den Geschwindigkeiten 2,5 und 5,0 kVolt ergibt. Der Größenordnung nach wird dieser Wert durch Messungen von Anslow (a. a. O.) bestätigt. In dieser Arbeit wurde für langsame

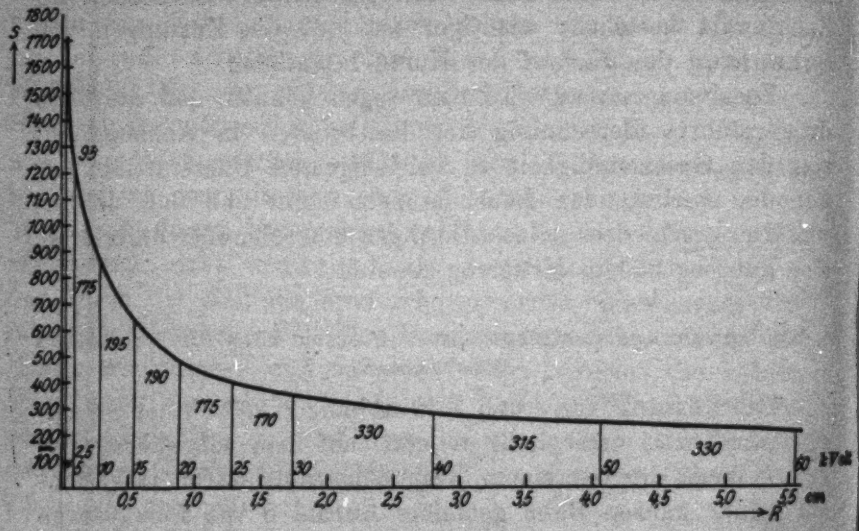


Fig. 8. Zur Berechnung der Gesamtionisierung S aus der differentiellen s und der Reichweite R

Kathodenstrahlen, welche durch einen engen Kanal ohne Fenster aus dem Entladungsraum in die Ionisierungskammer (Luftdruck bis zu einigen mm Hg) traten, die Gesamtionisierung direkt bestimmt. Bei 1000 Volt-Elektronen wurde sie zu rund 41 Ionenpaare/Elektron gefunden, ein Wert, der nach Anslow noch um etwa 7 Proz. zu erhöhen ist, da ein Teil der Ionen innerhalb des Kanals verloren geht. Da bei weiter steigender Geschwindigkeit die gemessene Ionenzahl nur noch sehr wenig zunimmt (bei 2225 Volt wurden 51,4 Ionenpaare/Elektron gefunden), ist zu vermuten, daß der erwähnte Fehler sich hier in steigendem Maße geltend macht, zumal bei höheren Geschwindigkeiten auch die Druckdifferenz zwischen

Entladungs- und Ionisierungsraum größer gewählt werden mußte. Ich glaube deshalb, daß für Elektronen von 2500 Volt Geschwindigkeit der oben angenommene Wert von $S = 95$ eher zutreffend ist als ein aus den Messungen von Anslow extrapolierter, für den man etwa 60 bis 65 erhält.

Durch fortschreitende Summation sind jetzt den in Fig. 3 angegebenen Zahlen die Werte für S für jede Anfangsgeschwindigkeit leicht zu entnehmen; sie sind in Tab. 3 zusammengestellt. Wie bereits oben, berechnen wir hieraus weiter die im Mittel zur Erzeugung je eines Ionenpaares erforderliche Energie ε.[1])

Man bemerkt, daß sich hier in völliger Übereinstimmung mit dem Ergebnis meiner Messungen an Röntgenstrahlen ε als unabhängig von der Geschwindigkeit ergibt; die kleinen

Tabelle 3

Geschwindigkeit (kVolt)	Reichweite (cm)	s (cm^{-1})	S berechnet aus der Reichweite	ε (Volt/Ionenpaar)
2,5	0,025	1700	(95)	(26,3)
5	0,095	1260	190	26,3
10	0,27	860	365	27,4
15	0,54	640	560	26,8
20	0,88	480	750	26,6
25	1,28	390	925	27,0
30	1,74	340	1095	27,4
40	2,80	275	1425	28,0
50	4,05	240	1740	28,7
60	5,55	205	2070	29,0

Schwankungen des Wertes, wie sie Tab. 3 zeigt, sind bedeutungslos, da die Grundlagen der Berechnung bei weitem

1) Zahlen von einer dem Wesen nach ähnlichen Bedeutung findet man auch bei Lenard, a. a. O., Tab. 13 auf S. 173, jedoch nicht als Mittelwert längs der ganzen Bahn, sondern differentiell als Energieverlust/Ionenpaar für die jeweilige Geschwindigkeit des Primärelektrons berechnet. Wenn unser Ergebnis richtig ist (ε konstant), sollten aber beide Berechnungsarten zu gleichen Zahlen führen. Die Lenardschen weichen von den unsrigen ab und liegen beträchtlich tiefer, sogar unterhalb der Ionisierungsspannung. Es rührt dies daher, daß Lenard andere Werte für die Geschwindigkeitsverluste zugrunde legt, als ich es auf Grund der oben durchgeführten Sichtung des heute verfügbaren Beobachtungsmaterials getan habe.

nicht so genau sind. Auch die soeben hervorgehobene Unsicherheit des ersten Wertes (2,5 kVolt) ist praktisch belanglos, da hierdurch schon von 10 kVolt aufwärts die Zahlen nicht mehr merklich beeinflußt werden; andererseits würde sich bei anderer Wahl dieses Wertes für kleinere Geschwindigkeiten ein unwahrscheinlich schwankender Verlauf von ε ergeben.

Dem Zahlenwerte nach erhält man aus dieser Rechnung ε zu etwa 27 bis 28 Volt/Ionenpaar. Meine Messungen an Röntgenstrahlen ergaben $\varepsilon = 35 \pm 5$ Volt/Ionenpaar, mit der angegebenen, immerhin nicht unbeträchtlichen Unsicherheit. Da auch der hier berechnete Wert leicht noch mit einem Fehler gleicher Größenordnung behaftet sein kann, darf man sagen, daß auch im absoluten Werte die Übereinstimmung so gut ist, wie sie nur erwartet werden kann. Unsere Rechnung findet eine weitere Bestätigung durch einen von Wilson (a. a. O.) für $V = 25$ kVolt ermittelten Wert $\varepsilon = 26$ Volt/Ionenpaar, den er durch Auszählung der Nebeltröpfchen längs der Bahn eines Elektrons erhielt. Wie groß allerdings die Genauigkeit dieser Zahl ist, vermag ich nicht zu beurteilen; wenig sicher ist wohl jedenfalls die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit des betreffenden Elektrons. Wilson gibt an, daß insgesamt an sechs Bahnen eine derartige Auszählung möglich war, wobei die Einzelwerte bis 20 Proz. vom Mittel abweichen.

Die noch verbleibende Unsicherheit fällt nicht ins Gewicht, wenn wir mit den hier berechneten Zahlen die der Tab. 1 vergleichen; diese Gegenüberstellung scheint mir ein augenfälliges Argument dafür zu liefern, daß der hier eingeschlagene Weg zur Ermittlung der Ionisierung der richtige ist, um so mehr als wir jetzt, ohne an den Grundvorstellungen etwas ändern zu müssen, ein widerspruchsfreies Bild vom Vorgange der Ionisierung durch Röntgen- und Kathodenstrahlen erhalten.

Die Berechnungen sind hier über den Bereich meiner Messungen hinausgeführt. Die Tatsache, daß sich auch weiterhin ein konstanter Wert für ε ergibt, scheint zunächst im Widerspruch mit Messungen von Grebe und Kriegesmann[1]) zu

1) L. Grebe und L. Kriegesmann, Ztschr. f. Phys. 28. S. 91. 1924; L. Kriegesmann, ebenda 32. S. 542. 1925. — *Zusatz bei der Korrektur:* Vgl. auch die inzwischen veröffentlichte Untersuchung von

stehen, die bei Röntgenstrahlen im Bereiche von etwa 0,5 bis 0,15 Å.-E. mit abnehmender Wellenlänge eine starke Zunahme von ε fanden; es entsprechen diesen Wellenlängen Kathodenstrahl-Geschwindigkeiten zwischen 25 und 80 kVolt. Bei so harten Röntgenstrahlen ist aber, wie Grebe und Kriegesmann auch besonders betonen, die Ermittlung der wahren Werte deshalb besonders unsicher, weil sich nach unserer heutigen Kenntnis nicht angeben läßt, welcher Bruchteil der Röntgenstrahlen in einem begrenzten Luftvolumen absorbiert, d. h. in Energie von Elektronenstrahlen umgesetzt wird. Die Rückstoßelektronen des Comptoneffektes sind hier stark beteiligt, aber es läßt sich bisher nicht berechnen, in welchem Maße.

Es scheint mir vorteilhaft zu sein, jetzt einen anderen Weg einzuschlagen. Da sich die hier durchgeführte Berechnung in einem beschränkten Spannungs- bzw. Frequenzintervall gut bewährt, wird man sie auch darüber hinaus anwenden können. Das einfache Resultat, daß ε unabhängig von der Geschwindigkeit der Elektronen ist, erlaubt uns, im Falle harter Röntgenstrahlen die Photoelektronen und die Rückstoßelektronen einheitlich zu behandeln: die gemessene Ionenzahl ist stets ein Maß für denjenigen Teil der Energie der Röntgenstrahlung, der in kinetische Energie bewegter Elektronen umgesetzt ist; aus ihr kann also stets dieser Teil berechnet werden. In der medizinischen Praxis beispielsweise ist auch gerade diese Größe von Interesse, denn es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß eben der in Elektronenstrahlung umgesetzte Teil der Röntgenstrahlung, und nur dieser, biologisch wirksam ist.

Es ist nun auf diesem Wege möglich, aus Energie-Ionisierungsmessungen den bisher unbekannten Absorptionskoeffizienten für harte Röntgenstrahlen in leichten Gasen zu ermitteln. Nimmt man weiter an, daß die normale Absorption durch lichtelektrischen Effekt auch in diesem Gebiete proportional

---

H. Kircher und W. Schmitz, Ztschr. f. Phys. 36. S. 484. 1926. Der Absolutwert wird dort zu $\varepsilon = 21$ Volt/Ionenpaar bestimmt; es ist schwer zu beurteilen, worauf diese starke Abweichung von dem meinigen zurückzuführen ist. Sie bleibt jedoch noch unerheblich gegenüber den Zahlen der Tab. 1.

der dritten Potenz der Wellenlänge ist, so läßt sich diese berechnen und aus der Differenz der Betrag der beim Comptoneffekt umgesetzten Energie bestimmen.

Zusammenfassung

Da die Ionisierungswirkung der Röntgenstrahlen eine indirekte, und zwar eine Wirkung der bei der Absorption gebildeten Photoelektronen ist, ist zu erwarten, daß Röntgen- und Kathodenstrahlen bei gleicher Energie auch gleiche Ionisierung ergeben, wenn ihre Frequenz bzw. Geschwindigkeit durch die lichtelektrische Gleichung $h\nu = \frac{1}{2} m v^2$ miteinander verknüpft sind. Die Ionisierungswirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen ist vom Verf. in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit eingehend untersucht worden; für Kathodenstrahlen ist sie bisher direkt nicht gemessen worden, kann aber aus der experimentell bekannten Ionisierung pro Zentimeter Strahllänge berechnet werden, wenn außerdem die mittlere Weglänge der Elektronen in Luft gegeben ist.

Letztere ist im wesentlichen durch den Absorptionskoeffizienten bestimmt, wenn man nach Lenard den Absorptionsvorgang als eine plötzliche Reduktion der Strahlgeschwindigkeit auf einen nahe an Null liegenden Wert ansieht. Die hiernach berechneten Werte für die Ionisierungswirkung stehen jedoch in der Größenordnung sowohl als hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Geschwindigkeit in völligem Widerspruch mit den an Röntgenstrahlen erhaltenen. Demgegenüber wird gezeigt, daß man zu einer guten Übereinstimmung gelangt, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Absorption eine Wirkung der Diffusion ist und daß also die Weglänge der Kathodenstrahlelektronen durch die allmählich erfolgenden Geschwindigkeitsverluste („Reichweite") begrenzt wird.

München, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule, März 1926.

(Eingegangen 26. März 1926)

5. *Gittergeister bei unperiodischen Teilungsfehlern;* *von Eberhard Buchwald*

1. Gittergeister, die von periodischen Teilungsfehlern herrühren, als bekannteste unter ihnen die nach Rowland benannten, sind vielfach untersucht worden. Daß sich auch diesem Probleme noch neue Seiten abgewinnen lassen, zeigen jüngere Arbeiten wie die von Sparrow[1]), der nach der Cornuschen Methode eine systematische Übersicht über die unvollkommenen Gitter gibt, und die von Minnaert.[2]) Sparrow behandelt auch kurz unperiodische Fehler[3]): sie erzeugen einen kontinuierlichen Untergrund im Beugungsbilde, sowohl die zufälligen Abweichungen in der Furchen*lage*, die unsystematische *Phasen*fehler in das Beugungsphänomen hineintragen, als die Zufälligkeiten der Furchen*form* mit ihren unsystematischen *Amplituden*fehlern.

Nicht betont wird von Sparrow, daß der Untergrund, den wir das „*Opaleszenzfeld*“ nennen, in seiner idealen Intensitätsverteilung — im ersten Falle ansteigend mit wachsenden Beugungswinkeln, im zweiten von konstanter Intensität — nicht zu beobachten ist. Das wäre nur zu erwarten, wenn die Gitterfurchen oder -spalte die sehr unwahrscheinliche Verteilung *genau* nach dem Fehlergesetz aufwiesen. Im allgemeinen aber sorgen die Abweichungen von dieser Verteilung dafür, daß auch im Opaleszenzfeld Abweichungen von der Idealintensität, „*Intensitätsschwankungen*“, auftreten, denen zufolge es als Aneinanderreihung hellerer und dunklerer Streifen, „*granuliert*“ oder „*kanneliert*“ erscheint. Die Größe der Intensitätsschwankungen läßt sich berechnen[4]) und erweist sich als beträchtlich:

1) C. M. Sparrow, Astrophys. Journ. 49. S. 65. 1919.
2) M. Minnaert, Versl. Amsterdam 30. S. 257. 1921.
3) a. a. O. S. 82f., 87f.
4) E. Buchwald, Phys. Ztschr. 26. S. 672. 1925. Behandelt wird der Fall der unsystematischen Fehler der Spalt*lage*.

das mittlere Schwankungsquadrat ist im allgemeinen annähernd gleich dem Quadrate der mittleren Intensität an der betreffenden Stelle. Die Schwankungen sind an einem absichtlich fehlerhaft geritzten Gitter auch bequem zu beobachten.

Ist das Gitter verhältnismäßig gut, so treten nur die hellsten Stellen des Untergrunds hervor und wirken als „*Geister*". Die Möglichkeit derartiger Geister, die ihr Dasein also nicht den obengenannten periodischen, sondern unperiodischen Gitterfehlern verdanken, scheint bisher kaum beachtet zu sein.[1]) Wir versuchen im folgenden die Fragen zu beantworten: *Wie groß ist bei einem gegebenen Gitter die Wahrscheinlichkeit, an einer bestimmten Stelle des Beugungsbildes einen Geist anzutreffen? Wieviel Geister von gegebener Mindestintensität sind in einem bestimmten Spektralbereiche zu erwarten? Wieweit ist ihre Verteilung durch den Zufall, wieweit durch Symmetrieverhältnisse bestimmt?*

2. Das Gitter habe N Spalte und die Gitterkonstante g. Die Spalte seien unendlich schmal, eine Voraussetzung, von der wir uns nachträglich leicht frei machen können[2]), und ihre Lage sei fehlerhaft, insofern als der 1., 2., ... N-te Spalt statt an der „richtigen" Stelle g, $2g \ldots Ng$ bei $g + \xi_1$, $2g + \xi_2 \ldots Ng + \xi_n$ liege.

Fällt auf dieses Gitter Licht von der Wellenlänge λ senkrecht auf, so ist nach einer bekannten Formel der klassischen Beugungstheorie[3]) die unter dem Winkel φ gegen die Einfallsrichtung = Gitternormale abgebeugte Intensität durch

---

1) In Glazebrooks Dictionary of Applied Physics IV. London 1923, findet sich in J. A. Andersons Beitrag auf S. 139 ein Hinweis auf sie. „In general, therefore, the intensity curve shows a succession of maxima and minima, which frequently appear like a group of fine lines between the spectral line and its first ghost." Ich vermag diese Angabe mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht in Einklang zu bringen. Ebenso scheint mir die vorangehende Bemerkung über die ideale Intensitätsverteilung im Opaleszenzfeld mit Sparrow, dessen Resultat wir bestätigen und verallgemeinern werden, in Widerspruch zu stehen: „If the errors were perfectly random in distribution and size, the intensity of the diffused light would be given by a probability curve centered on the bright line in question."

2) Vgl. Anm. 1 auf S. 293.

3) Vgl. z. B. Winkelmanns Handbuch 6 (Optik). S. 1078.

$$J = \sum_{n}^{1..N} \sum_{m}^{1..N} e^{i\mu(n-m)g}\, e^{i\mu(\xi_n - \xi_m)} \tag{1}$$

gegeben, wo zur Abkürzung

$$\mu = \frac{2\pi \sin\varphi}{\lambda} \tag{2}$$

gesetzt ist.

Von diesem J, das von der speziellen ξ-Konstellation abhängt, gehen wir zu einem hiervon unabhängigen Mittelwert J über, indem wir jedes J mit der Wahrscheinlichkeit gerade seiner ξ-Konstellation multiplizieren und dann integrieren. Setzen wir als Wahrscheinlichkeit der Verschiebung

$$\xi_p \dots \xi_p + d\xi_p$$

des p-ten Spaltes nach dem Fehlergesetz an:

$$dw_p = \frac{h}{\sqrt{\pi}}\, e^{-h^2 \xi_p^2}\, d\xi_p \qquad (h \text{ das „Präzisionsmaß“}) \tag{3}$$

und als Wahrscheinlichkeit der Kombination

$$\xi_1 \dots \xi_1 + d\xi_1, \dots \xi_N + d\xi_N$$

unter der Annahme der Unabhängigkeit aller ξ voneinander nach dem Multiplikationsgesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung

$$dw = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N e^{-h^2 \sum_{p}^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \dots d\xi_N \tag{4}$$

so wird also

$$\bar{J} = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n}^{1..N} \sum_{m}^{1..N} e^{i\mu(n-m)g}\, e^{i\mu(\xi_n - \xi_m)} \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}}\right)^N e^{-h^2 \sum_{p}^{1..N} \xi_p^2}\, d\xi_1 \dots d\xi_N$$

Die Auswertung dieser Integrale und Summen findet man bei Debye.[1]) Sein Problem, der Einfluß der Wärmebewegung in Kristallen auf die Röntgeninterferenzen, führt naturgemäß auf einen im wesentlichen gleichen Ausdruck. Als Schlußergebnis übernehmen wir in einfacher Umbenennung seine Formel (16) a. a. O.:

$$\bar{J} = N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}} \tag{5}$$

---

1) P. Debye, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 15. S. 678. § 2. 1913.

Hier stellt der Quotient der Sinusquadrate im zweiten Gliede das klassische Fraunhofersche Beugungsbild dar. Es erscheint durch den Faktor $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ um so mehr geschwächt, je geringer die Präzision h und je größer der in μ steckende Beugungswinkel φ ist. Dafür tritt das erste Glied

$$N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)$$

auf, der kontinuierliche Untergrund, das Opaleszenzfeld in seiner idealen Intensitätsverteilung.

Um die Übereinstimmung mit Sparrow zu gewinnen, stellen wir fest, daß $\mu^2/2h^2$ in den praktisch wichtigen Fällen häufig klein gegen 1 ist. Wir legen die Werte des Zahlenbeispiels von Nr. 9 zugrunde. Dort ist als mittlerer Fehler eines Gitterstrichs

$$m = \frac{g}{20}$$

angenommen, woraus mit

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}\,m}$$ [1])

folgt:

$$\frac{1}{2h^2} = m^2 = \frac{g^2}{400} \tag{6}$$

Anderseits wird, wenn wir in die q-te Ordnung der Interferenz gehen, wo q im allgemeinen keine ganze Zahl ist ($q = 1, 2, 3 \ldots$ im 1., 2., 3. ... Hauptmaximum, gleich 1,5 in der Mitte zwischen 1. und 2. Hauptmaximum usw.),

$$\mu^2 = \frac{4\pi^2 \sin^2 \varphi}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \frac{q^2 \lambda^2}{g^2} \tag{7}$$

Nach (6) und (7) wird

$$\frac{\mu^2}{2h^2} = \frac{4\pi^2 q^2 m^2}{g^2} = \frac{4\pi^2 q^2}{400} \tag{8}$$

also in der Gegend $q = 1$ des 1. Hauptmaximums $\sim 1/10$. In höheren Ordnungen ist der Wert größer, bei präziseren Gittern kleiner. Brechen wir in solchen Fällen bei der Entwicklung von $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ nach dem zweiten Gliede ab, so ist die Intensitätsverteilung im Opaleszenzfeld durch $N\mu^2/2h^2$ bestimmt, d. h. nach

1) Vgl. z. B. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig und Berlin 1908. S. 269.

(8): sie ist proportional dem Quadrate des mittleren Fehlers und dem Quadrate der Interferenzordnung. Das ist die Sparrowsche Aussage, die sich in sehr allgemeiner Form, gültig für *alle* Arten von Geistern, schon bei Rowland[1]) findet.

3. Uns interessiert nicht sowohl die mittlere Intensität als die Abweichungen davon. Wir berechnen sie mit Hilfe des Markoffschen Satzes[2]) über die wahrscheinliche Summe von N in einer Ebene liegenden Vektoren. Die N Vektoren sind bei uns die von den N Spalten im Aufpunkt erregten Feldstärken

$$(9)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_1 = e^{i\mu(1g+\xi_1)} = \cos\mu(1g+\xi_1) + i\sin\mu(1g+\xi_1) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = X_1 + iY_1 \\ \mathfrak{E}_N = \qquad\quad \cos\mu(Ng+\xi_N) + i\sin\mu(Ng+\xi_N) \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = X_N + iY_N \end{cases}$$

Nach Markoff ist die Wahrscheinlichkeit, daß ihre Summe, also der Vektor

$$\mathfrak{E} = \sum_{p}^{1..N} \mathfrak{E}_p$$

von seinem Mittelwert aus gerechnet die Koordinaten $X \ldots X + dX$, $Y \ldots Y + dY$ habe, angenähert durch

$$(10)\quad \frac{1}{2\pi\sqrt{AB - C^2}}\, e^{-\frac{BX^2 + AY^2 - 2CXY}{2(AB-C)}}\, dX\, dY$$

gegeben.[3]) A, B, C sind dabei nach bestimmten Rechenvorschriften zu bildende Funktionen von N, μ, h, g.

4. Wir berechnen A. Hierzu bilden wir zuerst

$$(11)\quad a_p = \int_{-\infty}^{+\infty} X_p\, dw_p$$

wo dw_p die in (3) gegebene Wahrscheinlichkeit ist, daß der p-te Spalt um $\xi_p \ldots \xi_p + d\xi_p$ von seiner richtigen Stelle ab-

1) H. A. Rowland, Phil. Mag. 35. S. 397. 1893. S. 411; Phys. Papers, Baltimore 1902. S. 538.

2) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung, dt. von H. Liebmann, Leipzig u. Berlin 1912. S. 173ff.

3) In der von Laue, Berl. Ber. 47. S. 1144. 1914, gewählten Bezeichnungsweise, der wir uns auch fernerhin im wesentlichen anschließen.

liege, m. a. W. die Wahrscheinlichkeit des Wertepaares $X_p\ Y_p$. Mit (9) und (3) wird

$$(12)\quad \begin{cases} a_p = \dfrac{h}{\sqrt{\pi}} \displaystyle\int_{-\infty}^{\pm\infty} \cos\mu(p\,g + \xi_p)\, e^{-h^2\xi_p^2}\, d\xi_p \\ = \dfrac{h}{\sqrt{\pi}} \cos\mu p g \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\mu\xi_p \cdot e^{-h^2\xi_p^2}\, d\xi_p \\ = e^{-\frac{\mu^2}{4h^2}} \cos\mu p g \text{ [1)}} \end{cases}$$

Weiter bilden wir hieraus

$$a_p' = \int_{-\infty}^{+\infty} (X_p - a_p)^2\, dw_p$$

wofür wegen (11) und

$$(13)\quad \int_{-\infty}^{+\infty} dw_p = 1$$

geschrieben werden kann

$$a'_p = \int_{-\infty}^{+\infty} X_p^2\, dw_p - a_p^2$$

$$= \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos^2\mu(p\,g + \xi_p)\, e^{-h^2\xi_p^2}\, d\xi_p - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \cos^2\mu p g$$

$$= \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \{1 + \cos 2\mu(p g + \xi_p)\}\, e^{-h^2\xi_p^2}\, d\xi_p - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \cos^2\mu p g$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 + e^{-\frac{\mu^2}{h^2}} \cos 2\mu p g\right) - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \cos^2\mu p g$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) + \frac{1}{2} \cos 2\mu p g \left(e^{-\frac{\mu^2}{h^2}} - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \cos 2\mu p g\right)$$

Hiermit wird endlich definitionsgemäß

---

1) Vgl. z. B. D. Bierens de Haan, Nouvelles Tables d'Intégrales Définies. Leyden 1867. S. 385.

$$A = \sum_{p}^{1..N} a_p' = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\left(N - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sum_{p}^{1..N} \cos 2\mu p g\right)$$

und unter Benutzung einer bekannten Formel für die letzte Summe[1])

$$(14)\quad A = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\left(N - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\cos(N+1)\mu g \sin N\mu g}{\sin \mu g}\right)$$

In der gleichen Weise findet man B, indem man nacheinander bildet

$$(15)\quad b_p = \int_{-\infty}^{+\infty} Y_p\, dw_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \sin\mu(pg + \xi_p) \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2\xi_p^2} d\xi_p$$

$$(16)\quad = e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sin \mu p g$$

dann

$$b_p' = \int_{-\infty}^{+\infty} (Y_p - b_p)^2\, dw_p = \int_{-\infty}^{+\infty} Y_p^2\, dw_p - b_p^2$$

$$= \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\left(1 + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \cos 2\mu p g\right)$$

schließlich

$$(17)\quad \begin{cases} B = \sum_{p}^{1..N} b_p' \\ \quad = \frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\left(N + e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\cos(N+1)\mu g \sin N\mu g}{\sin \mu g}\right) \end{cases}$$

Zur Bildung des C ist auszugehen von

$$c_p' = \int_{-\infty}^{+\infty} (X_p - a_p)(Y_p - b_p)\, dw_p$$

mit (11), (13) und (15)

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} X_p Y_p\, dw_p - a_p b_p$$

mit (12) und (16)

---

1) Vgl. z. B. H. v. Mangoldt, Einf. in d. höhere Mathematik. 1. Bd. Leipzig 1919. S. 297.

$$= \frac{1}{2}\frac{h}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin 2\mu(pg+\xi_p) e^{-h^2\xi_p^2} d\xi_p - \frac{1}{2} e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sin 2\mu p g$$

$$= \frac{1}{2} e^{-\frac{\mu^2}{h^2}} \sin 2\mu p g - \frac{1}{2} e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sin 2\mu p g$$

$$= -\frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sin 2\mu p g$$

C ist definiert durch

$$C = \sum_p^{1..N} c_p' = -\frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \sum_p^{1..N} \sin 2\mu p g$$

was — wieder mit Benutzung einer bekannten Summenformel[1]) —

$$C = -\frac{1}{2}\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\sin(N+1)\mu g \sin N\mu g}{\sin \mu g} \tag{18}$$

gesetzt werden kann.

5. Damit sind die Koeffizienten in dem Markoffschen Wahrscheinlichkeitsausdruck (10) gefunden. Die Rechnungen der vorigen Nummer geben weiter die Möglichkeit, die für das Folgende benötigten *Koordinaten des* $\overline{\mathfrak{E}}$, des Mittelwertes von $\mathfrak{E}$, zu bestimmen. a_p nämlich ist nach (11) der Mittelwert von X_p, d. i. der X-Koordinate von $\mathfrak{E}_p$. Also ist

$$a^* = \sum_p^{1..N} a_p \tag{19}$$

der Mittelwert der X-Koordinate von $\mathfrak{E} = \sum \mathfrak{E}_p$, d. h. die X-Koordinate von $\overline{\mathfrak{E}}$.

Ebenso ist nach (15) b_p der Mittelwert der Y-Koordinate von $\overline{\mathfrak{E}}$; also wird

$$b^* = \sum_p^{1..N} b_p$$

der Mittelwert der Y-Koordinate von $\mathfrak{E}$, d. h. die Y-Koordinate von $\overline{\mathfrak{E}}$.

Die Ausrechnung liefert

---

1) Vgl. H. v. Mangoldt, a. a. O.

$$(20)\qquad a^* = e^{-\frac{\mu^2}{4h^2}} \sum_{p}^{1..N} \cos \mu p g = e^{-\frac{\mu^2}{4h^2}} \cos \frac{(N+1)\mu g}{2} \frac{\sin \frac{N\mu g}{2}}{\sin \frac{\mu g}{2}}$$

$$(21)\qquad b^* = e^{-\frac{\mu^2}{4h^2}} \sum_{p}^{1..N} \sin \mu p g = e^{-\frac{\mu^2}{4h^2}} \sin \frac{(N+1)\mu g}{2} \frac{\sin \frac{N\mu g}{2}}{\sin \frac{\mu g}{2}}$$

$\overline{\mathfrak{E}^2}$ wird hiernach

$$(22)\qquad \overline{\mathfrak{E}^2} = a^{*2} + b^{*2} = e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} \frac{\sin^2 \frac{N\mu g}{2}}{\sin^2 \frac{\mu g}{2}}$$

was zu unterscheiden ist von $\overline{\mathfrak{E}^2} = J$. Letzteres ergibt sich durch einen Vergleich von (5) mit (14), (17) und (22) zu

$$(23)\qquad J = A + B + a^{*2} + b^{*2}$$

und zwar stellt $A + B$ das Opaleszenzfeld, $a^{*2} + b^{*2}$ das Fraunhofersche Beugungsbild dar.

6. Eine *Abschätzung der Größe von* a^*, b^*, A, B gestattet gewisse Vereinfachungen.

a^* wie b^* enthält nach (20) und (21), je mit zwei Faktoren multipliziert, die kleiner als 1 sind, den aus der klassischen Beugungstheorie bekannten Quotienten der beiden Sinus, der in dem für die Geister allein wichtigen Gebiete zwischen den Hauptmaximis teils verschwindet (nämlich in den Nebenminimis), teils sich so wenig über den Nullwert erhebt (in den Nebenmaximis, von denen in der Nähe der Hauptmaxima abgesehen), daß die überhaupt bemerkbaren Geisterintensitäten von anderer Größenordnung sein müssen als $a^{*2} + b^{*2}$. Wir fassen daher im folgenden den Markoffschen Ausdruck (10) nicht als die Wahrscheinlichkeit dafür auf, daß der Vektor $\mathfrak{E}$ die Koordinaten X, Y *von seinem Mittelwert aus gerechnet* hat, also die Koordinaten $X + a^*$, $Y + b^*$, sondern daß $\mathfrak{E}$ die Koordinaten X, Y hat.

Ähnliche Quotienten von sinus, auch mit Faktoren kleiner als 1 multipliziert, nur gegenüber a^* und b^* von verdoppelten Argumenten zu nehmen, treten in A, B und C auf — (14), (17), (18) — in A und B als Term neben N, in C allein. Wir setzen wieder vereinfachend

$$(24)\qquad \begin{cases} A = B = \left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right)\frac{N}{2} \\ C = 0 \end{cases}$$

was in den Nebenminimis genau, in den Nebenmaximis aus den angeführten Gründen annähernd gilt. Wieder müssen wir dabei von der Nachbarschaft der Hauptmaxima absehen, außerdem aber noch, wenigstens hinsichtlich A und B, von den Mittelstellen zwischen zwei Hauptmaximis. Denn hier nimmt μg die Werte 180^0, 540^0 ... an: $\sin \mu g$ wird ebenso wie $\sin N\mu g$ gleich Null, der Quotient der Sinus gleich N. In C ist dieser Quotient mit $\sin(N+1)\mu g$ multipliziert, was Null ist, so daß C auch hier in Strenge verschwindet. Aber in A und B tritt $\cos(N+1)\mu g$ als Faktor des Sinusquotienten auf, d. h. ± 1: A und B nehmen also an diesen Mittelstellen ganz verschiedene Werte an, ebenso wie unmittelbar neben den Hauptmaximis. Diese bedenklichen Winkelbereiche sind aber so eng begrenzt, daß sie für das Gesamtgebiet nicht ins Gewicht fallen und im folgenden keine gesonderte Behandlung erfahren.

Mit den Vereinfachungen dieser Nummer folgt aus dem Markoffschen Ausdruck als die Wahrscheinlichkeit, daß der Endpunkt von $\mathfrak{E}$ die Koordinaten X, Y hat,

$$(25)\qquad \frac{1}{2\pi A} e^{-\frac{X^2+Y^2}{2A}} dX\,dY$$

Die Verteilungsfunktion enthält X und Y jetzt nur in der Kombination $X^2 + Y^2 = r^2$, wo r^2 die Intensität darstellt. Einem bestimmten r^2, also allen Punkten eines Kreises um den Koordinatenanfangspunkt, kommt im Gegensatz zu dem nicht vereinfachten Markoffschen Ausdrucke der gleiche Wahrscheinlichkeitswert zu. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Intensität einen Wert zwischen r^2 und $(r+dr)^2$ habe, wird unter Einführung des ringförmigen Elementarbereichs $2\pi r\,dr$:

$$(26)\qquad \frac{1}{2\pi A} e^{-\frac{r^2}{2A}} \cdot 2\pi r\,dr = \frac{1}{A} e^{-\frac{r^2}{2A}} r\,dr$$

7. Wir sind nahezu am Ziel. Denn aus (26) folgt als *Wahrscheinlichkeit, daß die Intensität an einer Spektralstelle einen Wert R^2 oder darüber habe*, durch Integration von R bis ∞:

$$\frac{1}{A}\int_R^\infty e^{-\frac{r^2}{2A}} r\,dr = e^{-\frac{R^2}{2A}} \tag{27}$$

Damit ist die erste der am Schluß von Nr. 1 gestellten Fragen im wesentlichen beantwortet. Eine Ergänzung ist nur insofern nötig, als der abgeleitete Ausdruck dem Wesen des „Geistes" noch nicht genügend Rechnung trägt. Denn eine Intensität R^2, auch wenn sie so groß ist, daß sie zur experimentellen Beobachtung ausreicht, macht noch keinen Geist, wenn das Opaleszenzfeld an dieser Stelle annähernd gleich intensiv oder gar intensiver ist. Damit ein Geist auftrete, ist eine weitere Forderung hinzuzufügen: R^2 muß mindestens p Proz. größer sein als das umliegende Opaleszenzfeld. Erst beide Forderungen zusammengenommen charakterisieren ihn.

Welche von beiden — „Mindestintensität R^2" oder „p Proz. intensiver als die Umgebung" — die schärfere ist, hängt vom Beugungswinkel φ ab. Bei kleinen Beugungswinkeln ist das Opaleszenzfeld $2A$ so klein, daß R^2 die Umgebung um mehr als p Proz. übertrifft. Hier verlangt die erste Forderung mehr. Bei wachsendem φ und damit wachsendem Opaleszenzfeld aber kommen wir an die kritische Stelle, wo R^2 gerade um p Proz. über die Umgebung ragt, und von hier ab ist die zweite Forderung schärfer.

Die schärfere Forderung bestimmt die Wahrscheinlichkeit des Geistes. Bis zur kritischen Stelle ist sie durch den mit wachsendem φ ansteigenden Ausdruck (27) gegeben. Darüber hinaus ist er durch einen leicht anzugebenden andern zu ersetzen. Da nämlich nach Nr. 5 (Schluß) das Opaleszenzfeld die mittlere Intensität $A + B$, in unserer Vereinfachung $2A$, hat, ist nach (27) die Wahrscheinlichkeit einer Intensität von p Proz. darüber oder einer größeren

$$e^{-\frac{2A+\frac{p}{100}\cdot 2A}{2A}} = e^{-\left(1+\frac{p}{100}\right)} \tag{28}$$

In Figur 1 sind die beiden Wahrscheinlichkeitsausdrücke (27) und (28) dargestellt. Für die gesuchte Wahrscheinlichkeit W eines Geistes ist immer der kleinere von beiden Werten maßgebend; denn schärfere Forderung heißt kleinere Wahrscheinlichkeit. Bis zum kritischen Winkel φ^* folgt also die Kurve W

dem ansteigenden $e^{-\frac{R^2}{2A}}$, bei φ^* geht sie zu $e^{-\left(1+\frac{\rho}{100}\right)}$ über, wie das durch stärkeres Ausziehen angedeutet ist. Über die Abszissenangaben in q und die Ordinatenbezifferung vgl. Nr. 9.

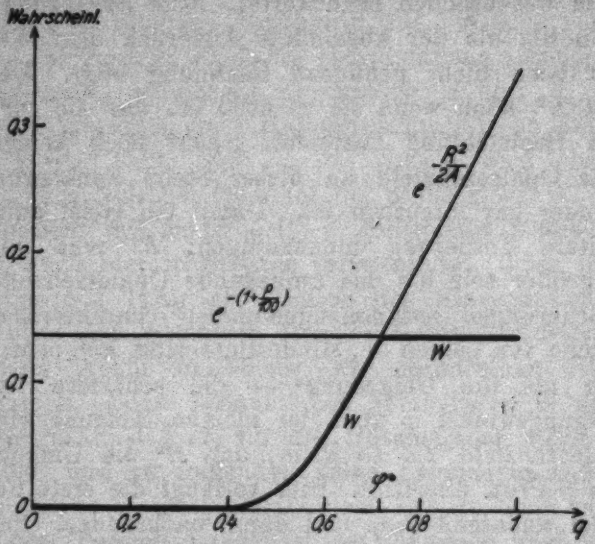


Fig. 1

8. Die *wahrscheinliche Anzahl von Geistern in einem bestimmten Winkelbereich* $\varphi_2 - \varphi_1$ — die zweite in Nr. 1 aufgeworfene Frage — ist durch

$$G = Z \cdot \bar{W} \tag{29}$$

gegeben, wo $\bar{W}$ der Mittelwert des W für diesen Bereich und Z die Anzahl der im Bereich hinsichtlich ihrer Intensität voneinander unabhängigen Stellen ist.

$\bar{W}$ ist bei Bereichen oberhalb der kritischen Stelle φ^* einfach gleich W. Unterhalb von φ^* muß es im allgemeinen durch graphische Integration gebildet werden. Nur wenn wie bei Sparrow, Nr. 2,

$$2A = N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) = N\frac{\mu^2}{2h^2} = \frac{2N\pi^2\sin^2\varphi}{l^2h^2}$$

und hierin überdies $\sin^2\varphi = \varphi^2$ gesetzt werden darf, wird das Integral

$$\bar{W} = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} e^{-\frac{E^2}{2A}} d\varphi \quad \text{zu} \quad \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} e^{-\frac{\text{Constans}}{\varphi^2}} d\varphi$$

führt also aufs Fehlerintegral.

Betreffs *Z* wird in einer gleichzeitig in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Arbeit gezeigt, daß die Intensität an einer Spektralstelle φ wesentlich die Intensität in einem Nachbarbereiche mitbestimmt, der nach jeder Seite so weit reicht wie zwei Nebenminima voneinander entfernt sind, das ist bis $\varphi \pm \frac{\lambda}{Ng}$.[1]) Wir fassen demnach zwei um $\frac{\lambda}{Ng}$ entfernte Stellen als unabhängig auf, schreiben also dem Bereiche $\varphi_2 - \varphi_1$

$$Z = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{\lambda/Ng} = \frac{Ng(\varphi_2 - \varphi_1)}{\lambda}$$

unabhängige Stellen zu. In (29) eingesetzt ergibt das

$$G = \frac{(\varphi_2 - \varphi_1) Ng \bar{W}}{\lambda} \tag{30}$$

als die wahrscheinliche Zahl der in $\varphi_2 - \varphi_1$ anzutreffenden Geister der gekennzeichneten Art. Ersetzen wir noch φ und λ durch das allgemeinere q, die Ordnung der Interferenz, so tritt, da der Winkelbereich λ/g von einem Hauptmaximum zum nächsten einem $\Delta q = 1$ entspricht, an Stelle der letzten Gleichung:

$$G = (q_2 - q_1) N \bar{W} \tag{30a}$$

Nach der genannten Arbeit besteht ferner eine *„Intensitätskoppelung“* zwischen entfernten Stellen des Beugungsbildes: wenn an der Stelle φ eine hervorragende Opaleszenzintensität herrscht, so kehrt eine solche zwangsläufig wieder erstens in allen andern Ordnungen, also an den Stellen

$$\varphi' = \varphi \pm n\frac{\lambda}{g} \qquad (n \text{ ganze Zahl}) \tag{31a}$$

zweitens an der zum benachbarten Hauptmaximum symmetrischen Stelle und an den ihr entsprechenden Stellen in allen andern Ordnungen, d. h. bei den Winkeln

$$\varphi'' = \pm n\frac{\lambda}{g} - \varphi \qquad (n \text{ ganze Zahl einschl. Null}) \tag{31b}$$

---

1) Genauer $\varphi \pm \frac{\lambda}{Ng\cos\varphi}$ wie in der bekannten Formel für die Winkelbreite des Beugungsbildes; vgl. z. B. P. Drude, Lehrb. d. Optik, Leipzig 1912. S. 215.

Demnach sind in Fig. 2, wo M das Mittelbild, I und $-I$ die benachbarten Hauptmaxima andeuten, alle vermerkten Stellen miteinander gekoppelt. Der Index an den einzelnen φ_i' und φ_i'' gibt den Wert von n gemäß (31a) und (31b).

Im Gegensatz zu den von periodischen Fehlern herrührenden Geistern läßt sich also über Zahl und Intensität der hier untersuchten nur eine Wahrscheinlichkeitsaussage machen, wenn man den Winkelbereich $\lambda/2g$ oder $\Delta q = \frac{1}{2}$ von einem

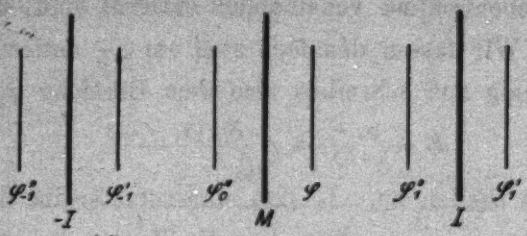


Fig. 2

Hauptmaximum bis halbwegs zum nächsten ins Auge faßt. Damit aber sind die Verhältnisse im ganzen übrigen Beugungsbilde festgelegt: an den gekennzeichneten Stellen kehren Geister wieder, in einer Intensität, die nach Nr. 2 proportional dem Quadrate der Ordnungszahl q ist.

Alles das bezieht sich auf *eine* Wellenlänge. Jedes λ hat sein Geistersystem; die Spektrallinie sammelt aber ihre Geister nicht um sich wie die Rowlandschen, sondern verstreut sie wie die Lymanschen.[1])

9. Wir stellen ein *Zahlenbeispiel* in einer Form dar, die gegebenenfalls als Rechenvorschrift bei der Beurteilung fehlerhafter Gitter dienen kann. Unser Gitter habe

$$N = 10000$$

unendlich schmale Spalte, die Gitterkonstante sei

$$g = 2 \cdot 10^{-4}$$

a) Die linearen Abweichungen ε_i der einzelnen Spalte von ihrer richtigen Lage werden gemessen[2]), hieraus der mittlere Fehler

$$m = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon_i^2}{N}}$$

1) Zu deren Theorie vgl. C. Runge, Ann. d. Phys. 71. S. 178. 1923.

2) Vgl. die Ausführungen und photographischen Aufnahmen von L. C. Glaser, Ztschr. f. techn. Physik 7. S. 31. 1926.

bestimmt. h hängt mit ihm durch die Gleichung zusammen

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}\, m}$$

Wird m in Bruchteilen des g ausgedrückt, so stellt sich h als c/g dar, wo c der nunmehr die Präzision charakterisierende Zahlenfaktor ist. Wir nehmen m als $g/20$ an.

b) Für den fraglichen Bereich des q wird der Wert von

$$\frac{\mu^2}{2h^2} = \frac{4\pi^2 \sin^2\varphi}{\lambda^2} \cdot \frac{1}{2h^2} = \frac{4\pi^2 q^2 \lambda^2}{g^2 \lambda^2} \cdot \frac{1}{2h^2} = \frac{2\pi^2 q^2}{c^2}$$

und der von

$$e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}} = e^{-\frac{2\pi^2 q^2}{c^2}}$$

tabellarisch festgelegt. $\mu^2/2h^2$ steigt in unserem Beispiel für $q = 0$ bis $q = 1$ von 0 bis 0,395. $e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}$ fällt im gleichen Bereiche von 1 auf 0,674.

c) Eine entsprechende Tabelle oder Kurve wird für

$$2A = N\left(1 - e^{-\frac{\mu^2}{2h^2}}\right) \tag{32}$$

berechnet: Figur 3, die nach (23) gleichzeitig den Anstieg des Opaleszenzfeldes mit q darstellt.[1])

d) Die Wahrscheinlichkeit, daß an einer Stelle ein Geist von der Intensität R^2 oder einer größeren auftritt, ist nach (27) $e^{-\frac{R^2}{2A}}$. Man zeichnet diese Kurve durch den interessierenden Bereich. Hierbei ist die Maßzahl von R^2 dadurch bestimmt,

---

1) Hier sei bemerkt, wie eine endliche Spaltbreite a in Rechnung zu setzen ist. Sie tritt nach der Beugungstheorie in der Ausgangsgleichung (1) für J in der Form des Faktors $\dfrac{\sin^2\frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2}$ auf und so fort, bis der gleiche Faktor dann auch in $\bar{J}$, (5), erscheint. Nach (23) ist zu vermuten, daß er auch in A, B, a^{*2}, b^{*2} auftritt, was über $\mathfrak{E}$, a_p, a_p' leicht zu bestätigen ist. An Stelle unseres $2A$, (32), ist demnach schließlich zu schreiben

$$N\left(1 - e^{-\frac{\mu_3}{2h^2}}\right) \frac{\sin^2\frac{\mu a}{2}}{\left(\frac{\mu a}{2}\right)^2}$$

daß in unsern Formeln den Hauptmaximis (oder wenn der endlichen Spaltbreite Rechnung getragen wird, wenigstens dem Mittelbilde) die Intensität N^2 zugeschrieben wird. In Figur 2 sind als Abszissen- und Ordinatenbezifferung die Zahlenwerte unseres Beispiels eingetragen. In Spalte 1 der folgenden Tabelle ist $e^{-\frac{R^2}{2A}}$ für einige q vermerkt, wobei $R^2 = 1000$ ge-

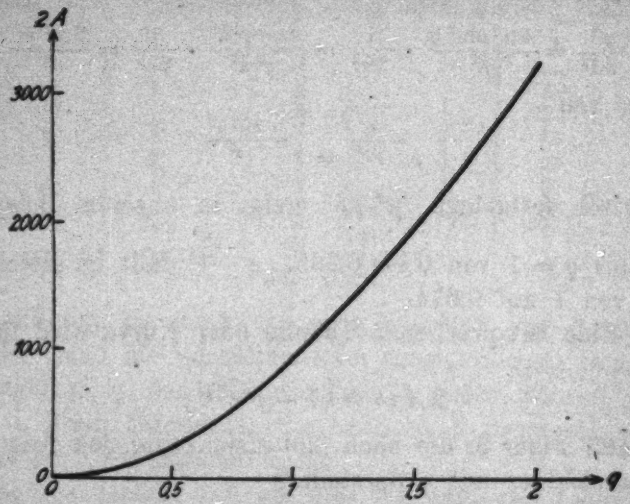


Fig. 3

setzt ist; d. h. wir lesen die Wahrscheinlichkeit ab, daß der Geist eine Intensität gleich $^1/_{100\,000}$ von der des Mittelbildes ($N^2 = 10^5$) hat.

Verlangen wir als Mindestintensität $^1/_{10\,000}$ des Zentralbildes, setzen wir also $R^2 = 10^4$, so ergeben sich wesentlich kleinere Wahrscheinlichkeiten, die Zahlenwerte in Spalte 2 der Tabelle.

e) In das gleiche Schaubild (Fig. 2) zeichnen wir die der Abszissenachse parallele Grade $e^{-\left(1+\frac{p}{100}\right)}$ ein, die nach (28) die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß der Geist mindestens p Proz. intensiver ist als das umgebende Opaleszenzfeld. In Figur 2 ist p gleich 100 gewählt, wodurch die fragliche Wahrscheinlichkeit zu $e^{-2} = 0{,}1353$ wird.

f) Um die wahrscheinliche Zahl G der charakterisierten Geister in einem Winkelgebiete $q_2 - q_1$ zu finden, ist aus Figur 2 durch graphische Integration das mittlere $\bar{W}$ des Ge-

Tabelle

$e^{-\frac{R^2}{2A}}$

q	Mittlerer Fehler $m = \frac{g}{20}$		Mittlerer Fehler $m = \frac{g}{40}$	
	1. $R^2 = 1000$	2. $R^2 = 10\,000$	3. $R^2 = 1000$	4. $R^2 = 10\,000$
0	0	0	0	0
0,2	$0{,}0_{16}13$	0	0	0
0,4	0,0017	0	$0{,}0_{10}13$	0
0,6	0,0572	$0{,}0_{12}47$	$0{,}0_{4}13$	0
0,8	0,195	$0{,}0_{6}81$	0,0017	0
1	0,345	$0{,}0_{4}24$	0,0165	0
1,2	0,470	$0{,}0_{5}53$	0,0572	$0{,}0_{12}47$
1,4	0,566	0,0029	0,120	$0{,}0_{6}68$
1,6	0,639	0,0113	0,195	$0{,}0_{6}81$
1,8	0,694	0,0259	0,272	$0{,}0_{5}22$
2	0,736	0,0465	0,345	$0{,}0_{4}24$

bietes zu bestimmen und dieses dann gemäß (30a) mit $N(q_2 - q_1)$ zu multiplizieren. Wir fragen in unserem Beispiel nach der wahrscheinlichen Geisterzahl zwischen Mittelbild bis halbwegs zum ersten Hauptmaximum. Dann ist

$$Z = N(q_2 - q_1) = \frac{10^4}{2}$$

die Zahl der unabhängigen Stellen. Und da sich $\bar{W}$ graphisch zu 0,0016 ergibt, ist 8 die fragliche Anzahl. Von $q = \frac{1}{2}$ bis $q = 1$, wo z. T. schon die p-Proz.-Forderung als die schärfere zu berücksichtigen ist, ist $\bar{W} = 0{,}105$, $G = 525$.

Hätten wir die zehnfache Mindestintensität $R^2 = 10000$ verlangt, so hätte sich G im Gebiete $q = 0$ bis $q = \frac{1}{2}$ praktisch Null, im Gebiete $q = \frac{1}{2}$ bis $q = 1$ auch nur zu 0,011 ergeben: im Durchschnitt wiese also nur jedes hundertste Gitter dieser Art *einen* solchen Geist auf. In allen Fällen einer Mittelung über derart ausgedehnte Winkelbereiche, in denen W stark ansteigt, ist eine Häufung der Geister bei den größten Beugungswinkeln des Bereiches zu erwarten.

10. Damit auch der Einfluß der Gitterpräzision hervortrete, seien noch Angaben über ein Gitter hinzugefügt, das nur einen halb so großen mittleren Fehler als das in Nr. 9 behandelte hat, also

$$m = \frac{g}{40}$$

Spalte 3 und 4 der Tabelle geben die berechneten Wahrscheinlichkeitswerte eines Geistes wieder von der Mindestintensität $R^2 = 1000$ und $R^2 = 10000$.

Die wahrscheinliche Anzahl der Geister ist bei der geringeren Mindestintensität $R^2 = 1000$ im Bereich

$q = 0$ bis $q = \frac{1}{2}$: praktisch Null,
$q = \frac{1}{2}$ bis $q = 1$: 17
$q = 1$ bis $q = 1\frac{1}{2}$: 378
$q = 1\frac{1}{2}$ bis $q = 2$: 677

Der letzte Bereich fällt schon ganz in die „p-Proz.-Forderung". $G = 677$ kehrt von nun ab für jedes weitere $q_2 - q_1 = \frac{1}{2}$ wieder.

Bei der größeren Mindestintensität $R^2 = 10000$ ist im Bereich $q = 1\frac{1}{2}$ bis $q = 2$ nur 0,020 Geist zu erwarten. Das Gebiet näher am Mittelbild, $q = 0$ bis $q = 1\frac{1}{2}$, ist praktisch geisterfrei.

Zusammenfassung

Unperiodische Teilungsfehler eines Gitters rufen einen kontinuierlichen Untergrund im Beugungsbilde hervor, das Opaleszenzfeld, das im Mittel mit wachsenden Beugungswinkeln ansteigt. In allen praktischen Fällen treten Abweichungen vom Mittel, Intensitätsschwankungen, auf, die den Untergrund granuliert erscheinen lassen. Stellen großer positiver Schwankung heben sich als Geister ab.

Berechnet wird die Wahrscheinlichkeit, bei einem gegebenen Gitter an einer bestimmten Spektralstelle einen Geist anzutreffen, der eine gegebene Mindestintensität hat oder der um einen gegebenen Betrag intensiver ist als das umliegende Opaleszenzfeld; ferner die wahrscheinliche Anzahl derartiger Geister in einem bestimmten Winkelgebiet. Für den Bereich von einem Hauptmaximum bis halbwegs zum nächsten lassen sich nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über das Auftreten von Geistern machen; durch die Geisterverteilung in einem solchen Bereich aber sind die Verhältnisse im ganzen übrigen Beugungsbilde eindeutig bestimmt.

Danzig, Technische Hochschule.

(Eingegangen 15. April 1926)

6. *Beitrag zur Messung von Röntgennormalen;* von J. Schrör

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn)

Nach der Schneidenmethode wurden an 25 Elementen Präzisionsmessungen in der *K*- und *L*-Serie ausgeführt

(Hierzu Tafel IV)

Diese Arbeit ist eine Fortsetzung früherer Arbeiten, die im Bonner physikalischen Institut auf Veranlassung von Hrn. H. Konen über die Messung von Röntgenwellenlängen gemacht worden sind. Ich verweise auf die Arbeiten von Vogel[1]), Weber[2]) und Lang.[3]) Die von mir benutzten seltenen Substanzen wurden von Baron Auer von Welsbach Hrn. Prof. Konen zur Verfügung gestellt. Auch an dieser Stelle sei dafür herzlich gedankt. Ferner danke ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Unterstützung, die die Arbeit durch sie erfahren hat.

Es wurden die stärksten Linien der *L*-Serie der seltenen Erden gemessen und die Linien vieler anderer Elemente nachgeprüft. Die gesteigerten Anforderungen an die Genauigkeit der Röntgenwellenlängen verlangen, wie schon mehrfach betont, wiederholte Messungen nach verschiedenen Methoden. Deshalb ist in unserem Institut, nachdem die Möglichkeit von Präzisionsmessungen von Röntgenwellenlängen mit Hilfe der Seemannschen Schneidenmethode erwiesen worden war, zunächst stets mit dem Schneidenspektrographen gearbeitet worden mit Rücksicht darauf, daß anderwärts bisher nur die Lochkamera benutzt wurde. Für die absolute Wellenlängenmessung war allerdings bei diesem Seemannschen Schneidenspektrographen in seiner ersten Ausführung die unsichere Lage des Nullpunktes eine große Schwierigkeit. Auf die Fehlerquelle, die in der einseitigen Liniendefinition begründet ist, werde ich noch näher

1) W. Vogel, Ztschr. f. Phys. 4. S. 257. 1921.
2) A. Weber, Ztschr. f. Phys. 4. S. 149. 1921.
3) K. Lang, Ann. d. Phys. 75. S. 489. 1924.

einzugehen haben. Um die Unsicherheit in der Markierung des Nullpunktes, die durch die Unschärfe des reellen Bildes erzeugt wird, zu beseitigen, hatte W. Vogel einen etwa um 180° drehbaren Schneidenspektrographen gebaut, der gestattet, die Spektra auf beiden Seiten des Nullpunktes symmetrisch auf die Platte zu bekommen. Trotzdem stießen absolute Messungen noch auf Schwierigkeiten. Denn erstens muß genau um 180° gedreht werden, und zweitens ist es schwer, den Abstand Drehachse—Platte mit der nötigen Genauigkeit zu bestimmen. Immerhin waren die damaligen Resultate befriedigend. Die Schwierigkeiten fallen bei der relativen Messung sekundärer Normalen fort, einer Aufgabe, die zunächst wichtiger scheint als die absoluten Messungen.[1]) Wie Lang gehe ich von der Cu K_{α_1}-Linie aus, die infolge ihrer Schärfe und sonstigen Vorzüge ja wohl an erster Stelle als primäre Normale in Frage kommt. Besonders günstig war die Verwendung der Cu K_{α_1}-Linie als Normale in meinem Falle noch deshalb, weil die Wellenlängen der untersuchten Elemente in der Nähe der Kupferlinien liegen. Die Substanzen wurden alle als Pulver aufgerieben. So wurde erreicht, daß die als Normale benutzte Cu K_{α_1}-Linie bei der verwendeten Kupferantikathode gleichzeitig mit auf die photographische Platte kam, was sich als wichtig erwies, da der Abstand Spalt—Platte sich im Laufe der Zeit durch Erschütterungen, Temperaturschwankungen oder andere Effekte änderte. Infolgedessen hatte die K_{α_1}-Kupferlinie nicht immer denselben Abstand vom Nullpunkt.

Beim Beginn meiner Arbeit hatte ich die Wahl zwischen einer Ionen- und Elektronenröhre. Beide Apparaturen waren vorhanden. Ich entschied mich für die schon von K. Lang benutzte und sehr bewährte Ionenröhre, da ich zum Teil mit äußerst leicht verdampfenden Substanzen arbeiten wollte und mich davon überzeugt hatte, daß übergroße Intensitäten die aufgeriebenen Pulver allzu schnell zur Verdampfung brachten, und daß anderseits die Intensität der alten Ionenröhre für meine Zwecke vollkommen genügte. Auch der Schneidenspektrograph war derselbe wie der von K. Lang benutzte. Über die Beschaffenheit und Justierung dieses Spektrographen

1) A. Weber, a. a. O. S. 149 und K. Lang, a. a. O. S. 489.

haben bereits Weber und Lang ausführlich berichtet. Wesentlich verbessert wurden dagegen die elektrischen Hilfsmittel. So gelang es, das Intensitätsmaximum der Röntgenstrahlung schon bei einem Primärstrom von nur 2—3 A. bei 110 V. herauszuholen, während früher 12—15 A. bei 150 V. verwendet wurden. Der Sekundärstrom war durchschnittlich 4—5 M.-A. Es wurde nach und nach eine solche Betriebssicherheit erzielt, daß die Röntgenröhre selbst bei aufgeriebenen leicht verdampfenden Pulvern fast unbeaufsichtigt stundenlang ohne die geringste Störung bei gleichbleibender Intensität in Betrieb bleiben konnte.

Die Hauptschwierigkeit bestand darin, zu verhindern, daß die auf die Antikathode gebrachten Substanzen nicht zu schnell verdampften. Es mußte also für eine kleine Flächenintensität im Brennfleck gesorgt werden. Dies wurde einfach dadurch erreicht, daß die Röhre eine gewisse Zeit bei starker Belastung und verhältnismäßig hohem Gasdruck betrieben wurde. Hierdurch bildete sich nämlich in der Mitte der Kathodenkalotte eine kleine Vertiefung von 1—2 mm Durchmesser mit kleinem Krümmungsradius, so daß also gerade die Mitte des parabolischen Spiegels ausgeschaltet wurde. (So wird ein ähnlicher Effekt erzielt wie bei den kleinen zahntechnischen Röhren von Coolidge, bei denen die Antikathode in der Mitte durchbohrt ist und die Öffnung mit einem Molybdänstift ausgefüllt wird, der ein wenig hervorragt.)

Es wurden die stärksten Linien der *K*- bzw. der *L*-Serie von 25 Elementen im Wellenlängenbereich von 500—2500 X.-E. auf besonders präparierten Platten von Westendorp & Wehner, Köln a. Rh., aufgenommen. In jedem Falle wurden mindestens zwei Aufnahmen gemacht. Bei den vorhandenen Dimensionen des Apparates erwies sich eine Spaltbreite von 0,025 mm als die günstigste. Die Belichtungszeit für eine gute lichtstarke Aufnahme war durchschnittlich eine Stunde bei nichtmetallischen Pulvern, bei Metallen 20—30 Minuten. (Die Belichtung dauerte bei meinen Aufnahmen etwas länger als gewöhnlich, da stets die Cu-Linien mit aufgenommen wurden.) Ausgemessen habe ich die Platten mit dem Zeissschen Komparator und zum Vergleich noch mit einer Teilmaschine unseres Institutes, und zwar mit den in der Spektroskopie üblichen Vorsichtsmaßregeln. Die Schneidenmethode bringt es bekanntlich unver-

meidlich mit sich, daß die Linien unsymmetrisch begrenzt sind, und zwar in diesem Falle so, daß der Steilabfall der Intensität nach dem langwelligen Ende hingeht. Die Frage, wie in diesem Falle bei der Messung einzustellen ist, wird bei Weber und Lang ausführlich diskutiert, und auch ich komme darauf zurück. Hier sei nur bemerkt, daß nur eine Einstellung auf das Schwärzungsmaximum möglich ist und zuverlässige und von der Expositionsdauer unabhängige Werte liefert. Im übrigen werden die Linien bei passender Exposition so scharf, daß die hier in Frage kommenden Differenzen von zweiter Ordnung sind.

Die Berechnung erfolgte nach bekannten Formeln. Temperaturkorrektionen wurden dadurch vermieden, daß die Zimmertemperatur (Herbst und Winter 1924/25) konstant gehalten werden konnte. Mit den hiesigen Meßinstrumenten konnte $1 \cdot 10^{-3}$ mm noch genau gemessen werden, wenn die Fehler der Mikrometerschraube berücksichtigt wurden. Scharfe Linien wurden denn auch bis auf 1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ mm genau gemessen. (1 bis 10^{-3} mm auf der Platte $= 0{,}03$ bis $0{,}04$ X.-E.)

Es wurden insgesamt 25 Elemente aufgenommen:

			Chem. Verbindung der auf die Antikathode gebrachten Subst.
K-Serie	1.	(24) Chrom	Reine Metalle
	2.	(25) Mangan	
	3.	(29) Kupfer	
	4.	(30) Zink	
	5.	(34) Selen	
	6.	(39) Yttrium	vermischt mit Erbiumsulfat
	7.	(41) Niobium	Niobsäure
	8.	(42) Molybdän	Reine Metalle
	9.	(44) Ruthemium	
	10.	(45) Rhodium	
L Serie	11.	(92) Uran	Reines Metall
	12.	(90) Thorium	Thoriumoxyd
	13.	(82) Blei	Reine Metalle
	14.	(81) Thallium	
	15.	(78) Platin	
	16.	(74) Wolfram	
	17.	(73) Tantal	
	18.	(71) Cassiopeum	Sulfate
	19.	(70) Aldebaranium	
	20.	(68) Erbium	
	21.	(67) Holmium	
	22.	(66) Dysprosium	
	23.	(65) Terbium	
	24.	(64) Gadolinium	
	25.	(62) Samarium	

Die eingeklammerten Zahlen sind die Ordnungszahlen der Elemente.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Ordn.-Zahl	Linie	Wellenlängen Siegbahn	Wellenlängen Schrör	V/R	$\Delta\lambda$ Sch.-Siegb.
1	24	Ch $K\alpha_2$	2288,95	2288,91	398,18	− 4
		α_1	2284,84	2284,84	398,88	0
		β_1	2080,45	2080,43	348,02	− 2
2	25	Mu $K\alpha_2$	—	2101,26	433,68	
		α_1	2097,32	2097,30	434,40	− 2
		β_1	1905,91	1905,87	478,14	− 4
3	29	Cu $K\alpha_2$	1541,16	1541,15	591,80	− 1
		α_1	1537,30	1537,30	592,77	0
		β_1	1389,33	1389,35	655,90	2
4	30	Zn $K\alpha_2$	1435,87	1435,87	634,64	0
		α_1	1432,06	1432,07	636,32	1
		β_1	1292,71	1292,75	704,90	4
5	34	Se $K\alpha_2$	1106,42	1106,38	823,65	− 4
		α_1	1102,41	1102,44	826,59	3
		β_1	990,00	990,11	920,37	11
6	39	Y $K\alpha_2$	831,22	831,22	1096,31	1
		α_1	827,03	827,03	1101,85	0
		β_1	739,02	739,01	1233,10	− 1
7	41	Nb $K\alpha_2$	748,79	748,78	1217,01	− 1
		α_1	744,54	744,53	1223,97	− 1
		β_1	633,98	633,95	1437,49	− 3
8	42	Mo $K\alpha_2$	711,87	711,94	1279,99	7
		α_1	707,59	707,60	1287,24	1
		β_1	630,75	630,83	1444,53	8
9	44	Ru $K\alpha_2$	645,88	645,78	1411,14	− 10
		α_1	641,54	641,54	1420,44	0
10	45	Rh $K\alpha_2$	616,37	616,36	1478,39	− 1
		α_1	612,01	612,99	1486,60	− 2
					Mittl. Abweich.	± 2
11	62	Sm $L\alpha_2$	2205,68	2206,22	413,05	54
		α_1	2195,01	2195,67	415,99	64
		β_1	1393,57	1994,05	466,21	48
		β_2	1870,10	1878,54	485,09	44
		γ_1	1723,09	1723,57	528,71	48
12	64	Gd $L\alpha_2$	2052,62	2053,19	443,83	57
		α_1	2041,93	2042,55	446,21	62
		β_1	1842,46	1843,09	494,51	63
		β_2	1741,90	1742,35	522,93	45
		γ_1	1588,63	1589,00	573,49	37
13	65	Th $L\alpha_2$	1982,32	1982,84	559,58	53
		α_1	1971,49	1971,83	462,14	34
		β_1	1772,68	1773,23	513,77	55
		β_2	1679,00	1679,59	542,56	59
14	66	Dy $L\alpha_2$	1915,64	1916,15	475,57	51
		α_1	1904,60	1905,15	478,32	55
		β_1	1706,58	1707,10	533,81	52
		β_2	1619,80	1620,37	562,39	57

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Lfd. Nr	Ordn.-Zahl	Linie	Wellenlängen Siegbahn	Wellenlängen Schrör	V/R	$\Delta\lambda$ Sch.-Siegb.
15	67	Ho $L\alpha_2$	1852,06	1852,65	491,87	59
		α_1	1840,98	1841,51	495,12	53
		β_1	1643,52	1644,06	554,28	54
		β_2	1563,70	1564,30	582,54	60
16	68	Er $L\alpha_2$	1791,40	1791,97	508,54	57
		α_1	1780,40	1780,95	511,68	55
		β_1	1583,44	1583,89	575,34	45
		β_2	1510,60	1511,16	602,95	56
17	70	Ad $L\alpha_2$	1678,90	1679,26	542,67	36
		α_1	1667,79	1668,30	546,23	51
		β_1	1472,50	1473,16	618,58	66
		β_2	1412,80	1413,34	644,88	54
18	71	Cp $L\alpha_2$	1626,36	1627,06	560,07	70
		α_1	1615,51	1616,10	563,87	59
		β_1	1420,70	1421,29	641,16	59
		β_2	1367,20	1367,68	666,29	48
19	73	Ta $L\alpha_2$	1529,40	1529,94	595,62	54
		α_1	1518,25	1518,77	600,00	52
		β_1	1322,54	1324,18	688,18	64
		β_2	1281,00	1281,53	711,08	53
		γ_1	1134,71	1135,27	802,69	56
20	74	W $L\alpha_2$	1484,52	1485,13	613,60	61
		α_1	1473,48	1473,99	616,81	51
		β_1	1279,17	1269,63	712,14	46
		β_2	1241,91	1242,30	733,54	39
		γ_1	1095,53	1095,96	831,48	43
21	78	Pt $L\alpha_2$	1321,21	1321,72	689,45	51
		α_1	1310,08	1310,58	695,32	50
		β_1	1117,22	1117,71	815,30	49
		β_2	1099,50	1100,02	828,41	52
		γ_1	955,45	956,07	953,14	62
22	81	Tl $L\alpha_2$	1216,03	1216,65	749,00	62
		α_1	1204,71	1205,16	756,14	45
		β_1	1012,66	1013,17	899,42	51
		β_2	1007,86	1008,27	903,80	41
		γ_1	865,29	865,80	1052,52	51
23	82	Pb $L\alpha_2$	1183,52	1184,13	759,57	61
		α_1	1172,02	1172,63	777,11	61
		$\beta_{1,3}$	979,90	980,54	929,36	64
		γ_1	837,08	837,71	1087,81	63
24	90	Th $L\alpha_2$	965,24	965,64	943,69	40
		α_1	953,42	953,93	955,28	51
		β_1	762,59	763,16	1194,08	57
		β_2	791,08	791,56	1151,26	48
		γ_1	651,03	651,51	1398,85	48
25	92	U $L\alpha_2$	920,14	920,65	989,81	51
		α_1	908,33	908,91	1002,60	58
		β_1	718,07	718,55	1239,35	48
		β_2	752,68	753,23	1209,80	55
		γ_1	612,83	613,32	1468,14	49

Mittl. Abweich. 54

Die Tab. 1 zeigt also in der *K*-Serie eine gute Übereinstimmung meiner Messungen mit denjenigen des Lunder Institutes. Die mittlere Abweichung von den Siegbahnschen Werten in der *K*-Serie beträgt ± 2, (wenn wir den drei Linien α_1, α_2 und β_1 nicht die gleichen Gewichte zulegen, sondern berücksichtigen, daß die β_1-Linie erstens diffus und zweitens nur halb so intensiv wie die α_1-Linie ist. Wir wollen die Abweichungen der β-Linien also nur zur Hälfte anrechnen. Die Abweichungen der β_2-Linien wollen wir nur $^2/_3$ berücksichtigen.) Dagegen tritt in der *L*-Serie eine nahezu konstante Differenz auf, und zwar beträgt diese durchschnittlich 0,54 X.-E. Diese konstante Differenz tritt auch schon bei A. Weber und K. Lang in ihren Messungen der *L*-Serie gegenüber Siegbahn auf. Wie ist sie zu erklären? Wie auch von anderer Seite bemerkt worden ist, könnte man zunächst an eine Eigentümlichkeit der Schneidenmethode denken. Indessen zeigt eine nähere Prüfung, daß dies nicht zutrifft. Die Richtigkeit der Justierung läßt sich leicht prüfen, indem man gleichzeitig Linien der *L*- und *K*-Serie, die zwischen den angenommenen Normalen liegen, photographiert und durch beide Serien ausmißt. Dadurch ändert sich am Resultate nichts. Daß nicht etwa eine einseitige Linienverbreiterung die Ursache ist, läßt sich auch zeigen. Zwar sind die Linien der *L*-Serie etwas breiter als die der *K*-Serie (bei gleichen Schwärzungen), wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, die zugleich die erreichbare Genauigkeit zeigt.

Cu K_{α_1}	0,042	W L_{α_1} 0,049	W L_{β_1} 0,043	W L_{β_2} 0,045
	0,039	0,047	0,045	0,044
	0,040	0,046	0,044	0,045
	0,041	0,047	0,044	0,043
	0,039	0,048	0,043	0,042
	0,038	0,045	0,044	0,044
	0,040	0,044	0,042	0,044
	0,041	0,045	0,043	0,045
Mittel	0,040	0,0465	0,0435	0,044
Cu K_{α_1}	0,038	Cu K_{β_1} 0,045	Ta L_{β_1} 0,048	Ta L_{β_2} 0,042
	0,037	0,047	0,047	0,044
	0,040	0,048	0,045	0,043
	0,039	0,045	0,046	0,045
	0,037	0,046	0,047	0,045
	0,038	0,045	0,039	0,044
	0,040	0,046	0,043	0,045
	0,037	0,044	0,046	0,042
Mittel	0,038	0,046	0,045	0,044

Für alle Elemente stehen die Linienbreiten der *L*-Linien für gleiche Schwärzungen in demselben Verhältnis zur CuK_{α_1}-Linie wie für Tantal und Wolfram. Allerdings scheint die Linienbreite mit wachsender Wellenlänge allmählich zuzunehmen. Genaueres kann ich aber darüber noch nicht mitteilen, da ich nur bis Samarium (2500 X.-E.) vorgedrungen bin. Jedenfalls ist die Linienbreite der *L*-Serie in dem untersuchten Bereich (500—2500 X.-E.) höchstens um 0,008 mm größer als die der *K*-Linien. Wie schon erwähnt, wurden bei meinen Messungen sämtliche Linien auf die langwellige Kante des Schwärzungsmaximums eingestellt, entsprechend der Besonderheit der Schneidenmethode. Allein selbst wenn eine einseitige Linienverbreiterung in Betracht käme und die Hälfte der Verbreiterung ganz in die Messung einginge, was nicht der Fall ist, so ergäbe sich immerhin für λ im Maximum nur ein Unterschied von $4 \cdot 0{,}04$ X.-E. = 0,16 X.-E., da $1 \cdot 10^{-3}$ mm auf der Platte 0,04 X.-E. ausmacht. Übrigens wurden sowohl die *K*-Serie als auch die *L*-Serie im hiesigen Institut mit dem Mikrophotometer photometriert. Die Photometerkurven, die ich Hrn. Sewig verdanke, zeigen zwar, daß der optische Schwerpunkt der Linien näher an der langwelligen Kante liegt, allein dies gilt ebenso für die *K*-Serie wie für die *L*-Serie.

Zu meinem Ergebnis paßt, daß Hr. Weber im physik. Institut der Aachener Hochschule mit einem anderen Schneidenspektrographen verschiedentlich Aufnahmen der *K*- und *L*-Serie gemacht hat. Nach jener Mitteilung hat er genau dasselbe gefunden wie ich.

Bonn, im März 1926.

(Eingegangen 20. April 1926)

7. *Zeemaneffekt am Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän;*

von E. Wilhelmy

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn)

(Hierzu Tafel V und VI)

In der zweiten Ordnung eines großen Rowlandgitters wurden von 2500—6000 I.-Å. bei einer Feldstärke von 34000 Gauss Zeemanaufnahmen des Molybdän-Bogen- und Funkenspektrums gemacht. Im Bogenspektrum wurden die von Catalán gefundenen Multipletts, soweit sie beobachtet werden konnten, sämtlich bestätigt, zwei Gruppen, die Kiess angibt, berichtigt. Im Funkenspektrum wurden neue Terme aufgefunden, die sich in Übereinstimmung befinden mit den Vorstellungen über die Beziehungen zwischen dem Spektrum des neutralen und des einfach ionisierten Atoms.

Die Struktur des Molybdän*bogen*spektrums ist schon von verschiedener Seite untersucht worden. Zuerst hat Jack[1]) darin eine große Zahl von Zeemantypen gemessen und mit deren Hilfe nach Gesetzmäßigkeiten gesucht. Linien mit gleicher magnetischer Zerlegung wollte er zu Serien zusammenfassen. Der Versuch ist begreiflicherweise nicht geglückt. Vor einiger Zeit fand Catalán[2]) im Spektrum des neutralen Molybdän eine Anzahl Multipletts erster Stufe, deren Realität durch die in den verschiedenen Gruppen sich wiederholenden gleichen Wellenzahldifferenzen sowie die Befriedigung der Intervallregel und der Intensitätsregel bekräftigt war. Ungefähr gleichzeitig mit Catalán veröffentlichte Kiess[3]) eine Arbeit über denselben Gegenstand. Seine Resultate weichen zum Teil erheblich von denen Cataláns ab. Wenn auch den Angaben Cataláns nach den verschiedenen spektroskopischen

1) Dissertation, Göttingen 1909 und Ann. d. Phys. 28. S. 1032. 1909.

2) Annales de la Sociedad Española de Fisica y Quimica 21. S. 213. 1923.

3) Scient. Pap. No. 474.

Kriterien zu urteilen ein höherer Grad von Sicherheit zuzusprechen ist, so dürfte doch eine eindeutige Entscheidung, wie sie der Zeemaneffekt auf Grund der Landéschen Theorie[1]) liefert, nicht unerwünscht sein. Es kommt noch hinzu, daß die genannten Kriterien ja auch keine völlige Gewähr für die Richtigkeit des Gefundenen geben.

In linienreichen Spektren ist es geradezu wahrscheinlich, daß „Pseudomultipletts" auftreten, in denen die Linien nur in einem arithmetischen Zusammenhang stehen, ohne physikalisch miteinander verknüpft zu sein. Dieser Fall ist bei Kiess in der Tat mehrfach eingetreten und durch den Zeemaneffekt aufgezeigt worden.

Catalán[2]) hat weiterhin die Messungen von Jack nach modernen Richtlinien durchgesehen und zum Vergleich mit seinen eigenen Resultaten herangezogen. Das Ergebnis dabei war folgendes: Jack gibt etwa 300 kompliziertere Typen an; im gleichen Wellenlängengebiet liegen rund 80 von Catalán eingeordnete Linien. Nur 15 von diesen befinden sich in einer einigermaßen befriedigenden Übereinstimmung. Diese auffallend kleine Zahl läßt sich aus zwei Umständen erklären. Einmal waren die experimentellen Hilfsmittel Jacks verhältnismäßig bescheiden. Er arbeitete mit einem Feld von 24000 Gauss und einem Lichtbogen unter Atmosphärendruck. Heute kommen wir mit der Feldstärke viel weiter und besitzen in der Vakuumbogenlampe von Back[3]) eine vorzüglich geeignete Lichtquelle. Dann aber standen Jack eben noch nicht die theoretischen Gesichtspunkte und Regeln zu Gebote, die von Back und Landé[4]) gefunden wurden und uns jetzt selbst dann in vielen Fällen noch eine richtige Auswertung der beobachteten Typen ermöglichen, wenn im Plattenbild nicht alle Komponenten völlig getrennt oder mit hinreichender Intensität erscheinen.

Über den Bau des Funkenspektrums von Molybdän ist noch nichts bekannt. Nun hat gerade die Frage nach den Beziehungen zwischen den Spektren des neutralen und des

1) Ztschr. f. Phys. 15. S. 189. 1923.
2) A. a. O., S. 527.
3) Ann. d. Phys. 70. S. 333. 1923.
4) Ztschr. f. Phys. 15. S. 189 und 206. 1923.

ionisierten Atoms in jüngerer Zeit erhebliches Interesse gewonnen. Erst erfuhr der Rydbergsche Satz vom Wechsel zwischen Dubletts und Tripletts im periodischen System der Elemente eine Korrektur durch den Verschiebungssatz von Sommerfeld und Kossel[1]), nach dem allgemeiner gerade und ungerade Vielfachheiten sich ablösen, wenn die Zahl der den Kern umfahrenden Elektronen um Eins vermehrt oder vermindert wird. Das Heisenberg-Landésche Verzweigungsprinzip[2]) spezialisierte diesen Satz noch weiter durch die Feststellung, daß die Multiplizitäten sich beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum in die beiden benachbarten aufspalten, z. B. Quintetts in Quartetts und Sextetts. Im Anschluß an eine Arbeit von Russel und Saunders über die Erdalkalispektren[3]) fand W. Pauli jr. einen Weg, aus der Anordnung der Elektronen im ionisierten Atom die möglichen Quantenzahlen für die Bahnen eines neu eingefangenen abzuleiten.[4]) Heisenberg[5]) gelang es dann, diese Zahlen und die Multipletts in den betreffenden Linienspektren einander zuzuordnen. Hund[6]) prüfte diesen Zusammenhang in vielen Fällen mit der Erfahrung und bestätigte ihn meist.

Das Ziel dieser Arbeit ist demnach ein doppeltes:

Mit Hilfe des Zeemaneffektes

1. Die schon gefundenen Gesetzmäßigkeiten im Molybdänbogenspektrum nachzuprüfen.

2. Einen Einblick in den Bau des Molybdänfunkenspektrums zu gewinnen.

Die Apparatur

Eine große Konkavgitteraufstellung wurde eigens für Zeemaneffektuntersuchungen im Keller des Institutes eingerichtet. Das Gitter — mit 110000 Furchen — fand seinen Platz in einer schwarz gestrichenen Nische der Grundmauer. Vier starke Betonpfeiler reichten durch den mit passenden Ausschnitten versehenen Holzboden auf isolierten Betongrund

1) Verh. d. D. Phys. Ges. Jahrg. 21. 1919.
2) Ztschr. f. Phys. 25. S. 279. 1924.
3) Astrophys. Journ. 61. S. 38. 1925.
4) Ztschr. f. Phys. 31. S. 765. 1925.
5) Ztschr. f. Phys. 32. S. 841. 1925.
6) Ztschr. f. Phys. 33. S. 345 und 34. S. 296. 1925.

und trugen oben drei schräg aneinandergefügte Marmorplatten, die der Krümmung des Rowlandschen Kreises folgten. Am einen Ende war der Spalt aufgeschraubt, während daneben eine Reihe von Kassetten an verschiedenen Stellen — je nach dem erwünschten Spektralgebiet — justiert werden konnten. Ein Koordinatensystem, auf den Marmorplatten aufgezeichnet, erleichterte dies sehr. Es war so nach der Grobeinstellung immer nur noch eine Justierungsaufnahme auf schräggestellten Platten erforderlich. Über die Kassetten wurden bei den Aufnahmen schwarz lackierte Blechkästen gestülpt, die nur nach der dem Gitter zugewandten Seite einen Streifen von der Breite der photographischen Platten freiließen und so im Verein mit einem dunklen Vorhang, der das eigentliche Spektroskop von der Lichtquelle und ihrem Zubehör abschloß, die Gefahr des Schleierns der Platten infolge von reflektiertem Licht auf ein Mindestmaß herabdrückte.

Das magnetische Feld erzeugte ein großer Weissscher Elektromagnet älterer Bauart. Die aus Kupferband gewundenen Scheiben der Wicklung sind von einem mit Vaselineöl gefüllten Gehäuse umgeben. Die Kühlung erfolgt indirekt dadurch, daß dem Öl durch eine außen um die Spulen geführte Kühlschlange, die vom Wasser durchströmt ist, die Wärme entzogen wird. Bei einem Polabstand von 4 mm, einem Poldurchmesser von 10 mm und einer Belastung von 16 Amp. betrug die Feldstärke 35000 Gauss. Da die Spulen einen Widerstand von etwa 13 Ohm besitzen, wurden unter diesen Verhältnissen stündlich 3000 Cal entwickelt. Dieser gewaltigen Wärmeproduktion ist die Kühlung auf die Dauer nicht gewachsen. Außerdem stieg dabei der Widerstand der Wicklung so rasch an, daß nach einiger Zeit die Spannung trotz Ausschaltens des ganzen Regulierwiderstandes nicht mehr zur Aufrechterhaltung des Stromes genügte. Es wurde daher bei längeren Belichtungszeiten nur mit 12 Amp. gearbeitet. Dann entstanden 1600 Cal pro Stunde und die Feldstärke erreichte immerhin noch den Betrag von 34000 Gauss.

Als Lichtquelle kam natürlich nur der Vakuumabreißbogen in Betracht, wie ihn Back[1]) zuerst in die Zeemaneffektforschung eingeführt hat. Das Lampengehäuse bildete ein mit zwei

1) Ann. d. Phys. 70. S. 333. 1923.

Fenstern, zwei Schliffen und einem Rohrstutzen zum Evakuieren versehener Messingzylinder, der in ringförmige Nuten an den Polen des Magneten eingepaßt und unter Einlage von Gummiringen gasdicht angepreßt wurde. Durch die Schliffe wurden die Elektrodenhalter eingeführt, ein fester und ein beweglicher, dessen Achse so gelagert war, daß die Bewegung zwischen den Polenden parallel zu den Kraftlinien erfolgte. Ein kleiner Elektromotor übertrug mittels eines Bowdenzuges die Bewegung auf die Abreißelektrode. Das wesentliche bei der Verwendung der „Backlampe" ist die Umgehung von Poldurchbohrungen, welche die Stärke und Homogenität des Feldes sehr beeinträchtigen würden.

Als Elektrodenmaterial diente in Streifen geschnittenes 0,4 mm dickes Molybdänblech. Der Bogen wurde mit 150 Volt Spannung unter Vorschaltung von etwa 30 Ohm Widerstand betrieben. Die Klemmspannung betrug ungefähr 30 Volt. Die Höhe des Vakuums wurde auf 40 mm Hg eingestellt. Unter diesen Bedingungen brannte der Bogen stabil und ohne zu wandern zentral im Feld. Bei geringerem Druck oder niederer Spannung erlosch der Bogen. Stärkere Belastung gefährdete die zur Isolation auf die Polenden geklebten Glimmerstückchen. Nur zum Zünden des Bogens mußte einige Augenblicke lang die Abreißvorrichtung in Gang gesetzt werden.

Ein Kalkspatkristall trennte die parallel bzw. senkrecht zum Felde polarisierten Komponenten.

Für die Lichtstärke der Apparatur mag folgendes als Anhalt gelten: Die gewöhnlich als Feldnormalen benutzten Zinklinien 4680, 4722, 4810 Å.-E. waren in zweiter Ordnung in 5 Minuten richtig exponiert. Außer diesen Linien wurden noch bekannte Typen aus den Molybdänmultipletts, soweit sie einwandfrei meßbar waren, zur Bestimmung der Feldstärke herangezogen. So war der mittlere Fehler $< |80|$ Gauss.

Das Auflösungsvermögen betrug bis zu 120000 (II. Ordn.).[1]) Diese Zahl wird z. B. erreicht bei der Aufspaltung der Linie 3680,81 I.-Å. Der mittlere Abstand benachbarter Komponenten ist hier 0,03 Å.-E, also $\frac{\lambda}{\delta\lambda} = 120000$.

1) Das Auflösungsvermögen ist hier durch das grobe Korn der Ultrarapidplatten begrenzt.

Das gesamte photographierte Gebiet reicht von 2500 bis 6000 I.-Å. Den Belichtungszeiten war durch die begrenzte Haltbarkeit der Glimmerisolation eine Schranke gesetzt. Infolge der großen Hitze des Lichtbogens (Schmelzpunkt von Mo 2500°) schlugen die Glimmerstückchen oft nach 2 Stunden durch. Aus diesem Grunde wurden die Aufnahmen meistens in der zweiten Gitterordnung gemacht, nur die starken kurzwelligen Linien erschienen auch in der dritten Ordnung. Die Expositionszeiten wechselten von 10 Minuten bis 2 Stunden.

Ergebnisse

Zu den Bezeichnungen sind einige Erläuterungen erforderlich: Die Buchstaben *S, P, D, F, ...* entsprechen den sogenannten „*l*-Zahlen". Die Quantenzahl *l* mißt den resultierenden Drehimpuls der äußeren Elektronen. *l* ist gleich 1, 2, 3, 4, ... für *S, P, D, F, ...* Der links oben vor den Buchstaben gesetzte Index gibt die Vielfachheit des Terms an, z. B. bedeutet ^5D einen Quintett-*D*-Term. Wir können diesen Index in den meisten Fällen entbehren, indem wir vor die betreffenden Tabellen die Bemerkung setzen: Quintettsystem, Sextettsystem usw. Der rechts unten an den Buchstaben gefügte Index ist die innere Quantenzahl, die das Auswahlprinzip beherrscht und die erlaubten und verbotenen Kombinationen festlegt. Die Angaben über die Zeemaneffekte bringen in drei Reihen zuerst die ausgeglichenen Messungsergebnisse in Dezimalbruchform, dann die theoretischen Werte zum Vergleich in Dezimalbruchform und endlich die theoretischen Werte als Rungesche Bruchreihen. In runde Klammern gesetzte Zahlen bedeuten parallel polarisierte, fett gedruckte Zahlen stärkste Komponenten.

I. Das Bogenspektrum

Eine Anzahl Multipletts ist schon von Catalán und Kiess gefunden worden. Ihre Strukturen werden durch die Schemata 1—7 in der endgültig gesicherten Fassung veranschaulicht.

Soweit die Ergebnisse der beiden Forscher miteinander übereinstimmen, sind sie in Tabelle 1—4 zusammengestellt.

Schema 1—4

Quintettsystem

	$1\,S_2$
$2\,P_3$	5506,54
$\Delta\nu$ 121,67	
$2\,P_2$	5533,06
$\Delta\nu$ 86,99	
$2\,P_1$	5570,57

Septettsystem

	$1\,S_3$
$2\,P_4$	3798,41
$\Delta\nu$ 448,57	
$2\,P_3$	3864,30
$\Delta\nu$ 257,55	
$2\,P_2$	3903,11

	$1\,S_3$
$2\,P_4'$	3132,70
$\Delta\nu$ 379,90	
$2\,P_3'$	3170,46
$\Delta\nu$ 233,35	
$2\,P_2'$	3194,11

	D_0 $\Delta\nu$ 176	D_1 $\Delta\nu$ 311	D_2 $\Delta\nu$ 404	D_3 $\Delta\nu$ 487	D_4
P_1	5632,48	5689,22	5791,88		
$\Delta\nu$ 87					
P_2		5650,15	5751,42	5888,32	
$\Delta\nu$ 121					
P_3			5722,78	5858,28	6030,65
$\bar{P}_1$	4558,29	4595,32	4662,11		
$\Delta\nu$ 400					
$\bar{P}_2$		4512,35	4576,67	4662,94	
$\Delta\nu$ 656					
$\bar{P}_3$			4443,26	4524,50	4626,65
F_1	4294,03	4326,90	4386,04		
$\Delta\nu$ 186					
F_2		4292,37	4350,52	4428,42	
$\Delta\nu$ 305					
F_3			4293,42	4369,25	4464,23
$\Delta\nu$ 429					
F_4				4288,82	4380,49
$\Delta\nu$ 549					
F_5					4277,49
$\bar{D}_0$	3825,50[1])	3851,54			
$\Delta\nu$ 193					
$\bar{D}_1$	3797,42	3823,13	3869,23		
$\Delta\nu$ 286					
$\bar{D}_2$		3781,78	3826,85	3886,98	
$\Delta\nu$ 389					
$\bar{D}_3$			3770,60	3829,02	3901,93
$\Delta\nu$ 454					
$\bar{D}_4$				3763,50	3833,88

1) Vgl. die Bemerkungen vor Tabelle 7.

Tabelle 1

	λ in I.-Å.	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess
1	5506,54	$1S_3-2P_3$	$1S_3-2P_3$
2	5533,06	$1S_3-2P_2$	$1S_3-2P_2$
3	5570,57	$1S_3-2P_1$	$1S_3-2P_1$

Tabelle 2

	λ in I.-Å.	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess
4	3798,41	$1S_3-2P_4$	$1S_3-2P_4$
5	3864,80	$1S_3-2P_3$	$1S_3-2P_3$
6	3903,11	$1S_3-2P_2$	$1S_3-2P_2$

Tabelle 3

	λ in I.-Å.	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess
7	3132,70	$1S_3-2P_4'$	$1S_3-2P_4'$
8	3170,46	$1S_3-2P_3'$	$1S_3-2P_3'$
9	3194,11	$1S_3-2P_2'$	$1S_3-2P_2'$

Tabelle 4

	λ in I.-Å.	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess
10	5632,48	$P_1\ D_0$	$P_1\ D_0$
11	5650,15	$P_2\ D_1$	$P_2\ D_1$
12	5689,22	$P_1\ D_1$	$P_1\ D_1$
13	5722,78	$P_3\ D_2$	$P_3\ D_2$
14	5751,42	$P_2\ D_2$	$P_2\ D_2$
15	5791,88	$P_1\ D_2$	$P_1\ D_2$
16	5858,28	$P_3\ D_3$	$P_3\ D_3$
17	5888,32	$P_2\ D_3$	$P_2\ D_3$
18	6030,65	$P_3\ D_4$	$P_3\ D_4$

Die zugehörigen Zeemaneffekte

1. 5506,54

beobachtet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	**1,000**	1,333	1,667	2,000	2,333
berechnet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	**1,000**	1,333	1,667	2,000	2,333
	± (0)	(1)	(2)	**3**	4	5	6	7 : 3

Termkombination: $S_3\ P_3$

2. 5533,06

beobachtet:	±	(0,168)	**(0,334)**	1,670	**1,838**	**2,006**	2,173
berechnet:	±	(0,167)	**(0,333)**	1,667	**1,833**	**2,000**	2,167
	± (1)	**(2)**	10	**11**	**12**	13 : 6	

Termkombination: $S_3\ P_2$

3. 5570,57

beobachtet:	± (0)	(0,500)	**1,500**	2,000	2,500
berechnet:	± (0)	(0,500)	**1,500**	2,000	2,500
	± (0)	(1)	**3**	4	5 : 2

Termkombination: $S_3\ P_1$

4. 3798,41

beobachtet:	± (0)	(0,248)	(0,495)	(0,743)	**0,990**	1,238	1,485	1,733	
berechnet:	± (0)	(0,250)	(0,500)	(0,750)	**1,000**	1,250	1,500	1,750	
beobachtet:		1,980	2,203	2,475					
berechnet:		2,000	2,250	2,500					
	± (0)	(1)	(2)	(3)	4	5	6	7	8	9	10 : 4

Termkombination: $S_3\ P_4$

5. 3864,80

beobachtet: nicht aufgelöst, doch qualitativ in Übereinstimmung mit dem theoretischen Bild

berechnet: ± (1) (2) (3) 21 22 **23** 24 25 26 : 12

Termkombination: $S_3\ P_3$

6. 3903,11

beobachtet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	1,333	1,667	2,000	2,333	2,667
berechnet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	1,333	1,667	2,000	2,333	2,667
	± (0)	(1)	(2)	4	5	6	7	8 : 3

Termkombination: $S_3 P_2$

7. 3132,70

beobachtet:	± (0)	(0,252)	(0,505)	(0,758)	1,010	1,263	1,515	1,768
berechnet:	± (0)	(0,250)	(0,500)	(0,750)	1,000	1,250	1,500	1,750
beobachtet:		2,020	2,247	2,525				
berechnet:		2,000	2,250	2,500				
	± (0)	(1)	(2)	(3)	4	5	6	7	8	9	10 : 4

Termkombination: $S_3 P_4$

8. 3170,46
3170,46

beobachtet: wie bei Linie 3864,30
berechnet: „ „ „ „

9. 3194,11

beobachtet:	± (0)	(0,327)	(0,647)	1,302	1,615	1,940	2,271	2,591
berechnet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	1,333	1,667	2,000	2,333	2,667
	± (0)	(1)	(2)	4	5	6	7	8 : 3

Termkombination: $S_3 P_2$

10. 5632,48

beobachtet:	± (0)	2,51
berechnet:	± (0)	2,50
	± (0)	5 : 2

Termkombination: $P_1 D_0$

11. 5650,15

beobachtet:	± (0)	(0,334)	1,505	1,838	2,173	
berechnet:	± (0)	(0,333)	1,500	1,833	2,167	
	± (0)	(2)	9	11	13 : 6	

Termkombination: $P_2 D_1$

12. 5689,22

beobachtet:	±	(0,990)	1,485	2,475
berechnet:	±	(1,000)	1,500	2,500
	± (2)	3	5 : 2	

Termkombination: $P_1 D_1$

13. 5722,78

beobachtet:	± (0)	(0,17)	(0,34)	—	—	—	—	2,0
	(Sehr schwach, daher Messung ungenau)							
berechnet:	± (0)	(0,167)	(0,333)	1,333	1,500	1,667	1,833	2,000
	± (0)	(1)	(2)	8	9	10	11	12 : 6

Termkombination: $P_2 D_2$

14. 5751,42

beobachtet:	±	(0,332)	(0,664)	1,163	1,494	1,826	2,159
berechnet:	±	(0,333)	(0,667)	1,167	1,500	1,833	2,167
	± (2)	(4)	7	9	11	13 : 6	

Termkombination: $P_2 D_3$

15. 5791,88

beobachtet: ± (0) 0,503 (1,006) 1,509 2,515
berechnet: ± (0) 0,500 (1,000) 1,500 2,500
± (0) 1 (2) 3 5:2

Termkombination: $P_1 D_2$

16. und 17. sind zu schwach zum Messen. Der Typus ist erkennbar und entspricht dem theoretisch geforderten

18. 6030,65

beobachtet: ± — — — — 10 — — — — — —
berechnet: ± (0) (1) (2) (3) 6 7 8 9 10 11 12:6

Nur in der ersten Ordnung beobachtet. Aufspaltung in 21 Komponenten gerade noch merkbar

Termkombination: $P_2 D_4$

Im nächsten Multiplett (Tab. 5) gehen die Deutungen von Catalán und Kiess gänzlich auseinander. In der einen Richtung hat die Gruppe die gleichen $\Delta\nu$ wie die D-Terme aus der Gruppe von Tab. 4. Mit diesem Niveau kombiniert nach Catalán ein dreifaches, also ein P-Term. Kiess findet an beiden Enden noch je zwei Linien mehr, die den Intervallen nach sehr genau in das Schema passen. Das gäbe einen fünffachen Term, und Kiess bezeichnet dementsprechend das Multiplett als $D - D$-Kombination. Aber schon die Intensitätsregel ist nicht erfüllt. Der Zeemaneffekt müßte dazu für alle Linien der Gruppe vom Typus (0) 3:2 sein. Die beobachteten Aufspaltungen bestätigen die Anordnung Catalán's (Quintettsystem).

Tabelle 5

	λ in I.-Å	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess		λ in I.-Å	Deutung von Catalán	Deutung von Kiess
1	4443,26	$P_3 D_2$	$D_2 D_2$	6	4595,32	$P_1 D_1$	$D_1 D_1$
2	4512,35	$P_2 D_1$	$D_2 D_1$	7	4626,65	$P_2 D_4$	$D_2 D_4$
3	4524,50	$P_2 D_3$	$D_2 D_3$	8	4662,11	$P_1 D_2$	$D_1 D_2$
4	4558,29	$P_1 D_0$	$D_1 D_0$	9	4662,94	$P_2 D_2$	$D_2 D_2$
5	4576,67	$P_2 D_2$	$D_2 D_2$				

Die zugehörigen Zeemaneffekte:

1. 4443,26

Überlagert

2. 4512,35

Wegen Überlagerung nicht sicher auszumessen. Qualitativ in Übereinstimmung mit den geforderten Eigenschaften.

3. 4524,50

beobachtet:	±	(0,168)	(0,332)	(0,498)	1,168	1,327	1,498	1,660
berechnet:	±	(0,167)	(0,334)	(0,500)	1,167	1,333	1,500	1,667
beobachtet:	±	1,824	1,990					
berechnet:	±	1,833	2,000					
	± (1)	(2)	(3)	7	8	9	10	11	12 : 6

Termkombination: $P_3\,D_3$

4. 4558,29

beobachtet:	± (0)	2,500	
berechnet:	± (0)	2,500	
	± (0)	5 : 2	

Termkombination: $P_1\,D_0$

5. 4576,67

beobachtet:	±	(0,333)	(0,667)	1,167	1,500	1,833	2,167
berechnet:	±	(0,333)	(0,667)	1,167	1,500	1,833	2,167
	± (2)	(4)	7	9	11	13 : 6	

Termkombination: $P_2\,D_2$

6. 4595,32

beobachtet:	±	(1,00)	1,50	2,50
berechnet:	±	(1,00)	1,50	2,50
	± (2)	3	5 : 2	

Termkombination: $P_1\,D_1$

7. 4626,65

beobachtet:	± (0)	(0,163)	(0,327)	(0,488)	0,975	—	—	—
berechnet:	± (0)	(0,167)	(0,333)	(0,500)	1,000	1,167	1,333	1,500
beobachtet:	±	—	—	—				
berechnet:	±	1,667	1,833	2,000				
	± (0)	(1)	(2)	(3)	6	7	8	9	10	11	12 : 6

Auflösung der σ-Komponenten nur angedeutet.

Termkombination: $P_2\,D_4$

8. 4662,11

beobachtet: Wegen Überlagerung mit den Komponenten von 4662,94 nur qualitativ bestätigt

Termkombination: $P_1\,D_2$

9. 4662,92

beobachtet:	± (0)	(0,324)	(0,650)	0,809	1,136	1,455	1,780	2,111
berechnet:	± (0)	(0,333)	(0,667)	0,833	1,167	1,500	1,833	2,167
	± (0)	(2)	(4)	5	7	9	11	13 : 6

Wegen der Überlagerung mit der vorhergehenden Linie ist nur die eine Halbseite gemessen.

Termkombination: $P_2\,D_3$

Ein weiteres Multiplett ist nur bei Catalán angegeben. Es gehört ebenfalls zum Quintettsystem.

Tabelle 6.

	in I.-Å.	Catalán		in I.-Å.	Catalán
1	4277,49	$D_4\ F_5$	7	4350,52	$D_2\ F_2$
2	4288,82	$D_3\ F_4$	8	4369,25	$D_3\ F_3$
3	4292,37	$D_1\ F_3$	9	4380,49	$D_4\ F_4$
4	4293,42	$D_2\ F_3$	10	4386,04	$D_2\ F_1$
5	4294,03	$D_0\ F_1$	11	4428,42	$D_3\ F_2$
6	4326,90	$D_1\ F_1$	12	4464,23 (ber.)	$D_1\ F_2$

1. 4277,49
beobachtet: ± — — — — — 1,0 — — — — — — — — —
berechnet: ± (0) (1) (2) (3) (4) 10 11 12 13 14 15 16 17 18:10
Der Abstand 1 : 10 ist natürlich nicht aufgelöst. Aber der Abstand der stärksten σ-Komponenten ist meßbar.
Termkombination: $D_4\ F_5$

2. 4288,82
beobachtet: ± (0) — — — 0,9 — — — — — —
berechnet: ± (0) (3) (6) (9) 18 21 24 27 30 33 36:20
Die Auflösung ist noch merkbar, aber nicht mehr genau zu messen
Termkombination: $D_3\ F_4$

3. 4292,37
beobachtet: ± (0) (0,500) 0,500 1,000 1,500
berechnet: ± (0) (0,500) 0,500 1,000 1,500
± (0) (1) 2 3:2
Termkombination: $D_1\ F_3$

4. 4293,42
beobachtet: ± (0) (0,252) (0,504) 0,756 1,008 1,260 1,512 1,764
berechnet: ± (0) (0,250) (0,500) 0,750 1,000 1,250 1,500 1,750
± (0) (1) (2) 3 4 5 6 7:4
Termkombination: $D_2\ F_3$

5. 4294,03
beobachtet: ± (0) 0
berechnet: ± (0) 0 Termkombination: $D_0\ F_1$

6. 4326,90
beobachtet: ± (1,503) 0 1,503
berechnet: ± (1,500) 0 1,503
± (3) 0 3:2
Termkombination: $D_1\ F_1$

7. 4350,52
beobachtet: ± (0,500) (0,999) 0,500 0,999 1,499 1,998
berechnet: ± (0,500) (1,000) 0,500 1,000 1,500 2,000
± (1) (2) (3) 1 2 3 4:2
Termkombination: $D_2\ F_2$

8. 4369,25
beobachtet: ± (0,243) (0,485) (0,730) 0,730 0,970 1,214 1,455
berechnet: ± (0,250) (0,500) (0,750) 0,750 1,000 1,250 1,500
beobachtet: ± 1,700 1,940
berechnet: ± 1,750 2,000
± (1) (2) (3) 3 4 5 6 7 8:4
Termkombination: $D_3\ F_3$

9. 4380,49
beobachtet: ± — — — (0,6) — — — — 1,4 — — —
berechnet: ± (3) (6) (9) (12) 18 21 24 27 30 33 36 39:20
Termkombination: $D_4 F_4$

10. und 11. sind im Zeemaneffekt zu schwach.

12. ist auch von Catalán nur durch Extrapolation ermittelt.

Von Kiess wird eine $D\,D$-Gruppe mitgeteilt, an der wir eine Korrektur vornehmen müssen. Nach dem Auswahlprinzip für heteromorphe Terme von Laporte[1]) ist der Übergang $D_0 D_0$ verboten. Gerade an der Stelle, die dieser Kombination entspricht, liegt die Linie 3825,50 I.-Å. Es fragt sich nun, ob der verbotene Quantensprung wirklich auftritt, oder ob wir es mit einer fremden Linie zu tun haben, die nur zufällig den Intervallen nach in das Multiplett paßt. Die Entscheidung ist im Zeemaneffekt sehr einfach. Die Theorie verlangt, daß sämtliche Glieder der Gruppe die Aufspaltung (0) 3:2 besitzen müssen. Alle Linien außer 3825,50 I.-Å., die die Zerlegung (0) 0,756 hat, zeigen den Typus (0) 3:2. Die Linie ist also aus dem Schema von Kiess zu streichen (vgl. Tab. 7). Da die gleichen D-Differenzen vorkommen wie in den oben beschriebenen Multipletts, handelt es sich wieder um Quintett-Terme.

Die Messungen der Zeemaneffekte ergaben:

Tabelle 7

1.	3767,50	(0)	1,490	7.	3829,02	(0)	1,498	
2.	3770,60	(0)	1,501	8.	3833,88	(0)	1,497	
3.	3781,78	(0)	1,464	9.	3851,54	(0)	1,460	(überlagert)
4.	3797,42	(0)	1,498	10.	3869,23	(0)	1,500	
5.	3823,13	(0)	1,515	11.	3886,98	(0)	1,507	
6.	3826,85	(0)	1,499	12.	3901,93	(0)	1,498	

Zwischen 3378 und 3461 I.-Å. bzw. 3156 und 3450 I.-Å. liegen nach Kiess noch zwei Gruppen. Es treten zwar wieder die alten D-Differenzen auf, aber nach den Zeemanaufspaltungen (in Tab. 9 zu finden) muß man die Liniengebilde als „Pseudomultipletts" bezeichnen.

Ein neues $D\,F$-Multiplett konnte, wenigstens in seiner Diagonale, festgestellt werden. Die übrigen Glieder sind anscheinend bis auf eines zu schwach. Die eine der berechneten Differenzen hat auch die Größe $D_3 - D_3$. Hiernach und nach den Zeemaneffekten gehört die Gruppe zum Quintettsystem.

1) O. Laporte, Zeitschr. f. Phys. 35. 1924.

Tabelle 8

	D_0	D_1	D_2 $\Delta\nu$ 404,81	D_3	D_4
F_1	(6) 29 867 428 3347,17				
F_2		(6) 29 887 698 3344,90			
F_3 $\Delta\nu$ 170,90			(8) 29 768 798 3358,26	(4) 29 364 493 3404,50	
F_4				(6) 29 535 393 3384,80	
F_5					(10) 28 983 955 3449,20

Die zugehörigen Zeemaneffekte

1. 3347,17
   beobachtet: ± (0) 0
   berechnet: ± (0) 0 Termkombination: $D_0 F_1$

2. 3344,90
   beobachtet: ± (0) (0,503) **0,503** 1,006 1 509
   berechnet: ± (0) (0,500) **0,500** 1,000 1,500
   ± (0) (1) 1 2 3:2
   Termkombination: $D_1 F_2$

3. 3358,26
   beobachtet: (0) (0,243) (0,487) **0,725** 0,965 1,215 1,458 1,700
   berechnet: (0) (0,25)0 (0,500) **0,750** 1,000 1,250 1,500 1,750
   (0) (1) (2) 3 4 5 6 7:4
   Der Typus ist etwas unsymmetrisch verzerrt und darum teilweise nicht ganz klar aufgelöst
   Termkombination: $D_2 F_3$

4. 3384,80
   beobachtet: ± — — — — **0,8** — — — — — —
   berechnet: ± (0) (3) (6) (9) 18 21 24 27 30 33 36:
   Termkombination: $D_3 F_4$

5. 3404,50
   beobachtet: ± (0,263) (0,526) **(0,789)** 0,789 1,060 **1,322** **1,590**
   berechnet: ± (0,250) (0,500) **(0,750)** 0,750 1,000 **1,250** **1,500**
   beobachtet: ± — —
   berechnet: ± 1,750 2,000
   ± (1) (2) (3) 3 4 5 6 7 8:4
   Termkombination: $D_3 F_5$

6. 3447,29
   beobachtet: ± — — — — — **0,9** — — — — — — — —
   berechnet: ± (0) (1) (2) (3) (4) **10** 11 12 13 14 15 16 17 18:10
   Termkombination: $D_4 F_5$

Nach den Vorstellungen, die in den oben zitierten Arbeiten von Pauli, Heisenberg und Hund entwickelt werden, müssen im Septettsystem noch *D*- und *F*-Form auftreten. Eine einzelne Kombination solcher Terme können wir angeben:

Die Linie

3363,98 zeigt den Zeemaneffekt

beobachtet:	(0)	(0,502)	(1,005)	0,502	1,005	1,507	2,010	2,501 daraus
berechnet:	(0)	(0,500)	(1,000)	0,500	1,000	1,500	2,000	2,500
oder:	(0)	(1)	(2)	1	2	3	4	5 : 2

Termkombination: $^7D_2\ ^7F_3$

Bei folgenden Linien war keine sichere Termanalyse durchzuführen:

(Die in Klammern hinter den Wellenlängen stehenden Ziffern bedeuten die Grundtypen).

Tabelle 9

1.	3382,66	(7)	(0)	1,468					
2.	3422,47	(7)	(0)	1,512					
3.	3438,97	(7)	(0)	0,776					
4.	3443,42	(7)	(0)	1,500	(0)	3 : 2			
5.	3475,19	(3)	(1,116)	1,116	2,232				
6.	3571,41	(7)	(0)	1,134					
7.	3612,61	(7)	(0)	1,216	(0)	17 : 14			
8.	3626,86	(7)	(0)	1,500	(0)	3 : 2			
9.	3640,78	(7)	(0)	1,161	(0)	7 : 6			
10.	3677,64	(7)	(0)	1,570					
11.	3680,81	(?)	(—	—	—	0,963)	1,360	1,568	1,775	1,985	2,194
12.	3695,14	(2)	(0)	(0,266)	(0,532)	0,055	0,321	0,587	0,853	1,119	
13.	3717,04	(7)	(0)	1,060					
14.	3728,41	(7)	(0)	1,222					
15.	4105,24	(7)	(0)	1,02					
16.	4120,29	(1)	(0)	1,176	Pseudotypus m. zieml. schmalen Komponenten				
17.	4232,82	(1)	(0)	1,09	„	„	„	„	„
18.	4255,10	(7)	(0)	1,133					
19.	4269,47	(7)	(0)	1,200	(0)	6 : 5			
20.	4289,58	(7)	(0)	1,065					
21.	4291,40	(7)	(0)	1,171	(0)	7 : 6			
22.	4296,34	(7)	(0)	1,051	(0)	21 : 20			
23.	4326,29	(2)	(0)	(0,343)	(0,686)	0	0,343	0,686	1,029	1,372	
24.	4341,58	(7)	(0)	0,797	(0)	4 : 5			
25.	4381,85	(?)	(0,372)	(0,651)	(0,929)	(1,207)	1,485	1,763	2,041	2,319	
			Intensitäten der π-Komp. alle gleich. Typus außerordentlich unsymmetrisch								
26.	4391,70	(1)	(0)	(2,06)	1,03	3,09	5,15				
27.	4411,86	wie 4381,85									
28.	4472,20	(7)	(0)	0,996							
29.	4485,15	(2)	(0)	(0,478)	(0,957)	(1,435)	0	0,478	0,957	1,435	1,914	2,392

Die weiteren Angaben von Catalán und Kiess entziehen sich wegen der geringen Intensität der Linien der Kontrolle durch den Zeemaneffekt.

II. Das Funkenspektrum

Für die Entscheidung, ob eine Linie zum Bogen- oder Funkenspektrum zu rechnen ist, geben die Intensitätsvermerke in den Wellenlängentabellen einen ersten Anhalt. Im Zeemaneffekt ist dann der Unterschied unmittelbar anschaulich abzulesen. Denn die Aufspaltungen zerfallen in die beiden großen Klassen der geradzahligen und ungeradzahligen Multiplizitäten.

Zwischen 2500 und 3000 ÅE. liegen mehrere auffällige starke Linienanhäufungen des Molybdänfunkenspektrums. Durch die Beobachtung der magnetischen Zerlegungen ließen sich die zusammengehörigen Linien leicht erfassen und in Multipletts ordnen. Die Schemata 5—7 stellen die Struktur der Gruppen dar. Das erste (DF)-Multiplett enthält die stärksten Linien des ganzen Spektrums in dem mit normalen Mitteln zugänglichen Gebiet. Auch das Stück der PD-Gruppe, das wir angeben können, hat eine helle Linie (Intensitätsangabe 10) aufzuweisen. Wir vermuten deshalb, daß der ^6D-Term der Grundzustand des Mo^+ ist, in Analogie zum Cr^+, zumal ja auch im übrigen Cr fast den gleichen spektralen Charakter besitzt wie Mo. Alle Terme der drei Gruppen sind in Sextettterme.

Die Intervallproportionen sind:

Für den ^6D-Term: $\dfrac{9{\cdot}0:7{\cdot}7:6{\cdot}1:4{\cdot}0}{9{\cdot}0:7{\cdot}0:5{\cdot}0:3{\cdot}0}$ $\dfrac{\text{beobachtet}}{\text{berechnet}}$

Für den ^6F-Term: $\dfrac{11{\cdot}0:8{\cdot}8:7{\cdot}1:5{\cdot}3:3{\cdot}4}{11{\cdot}0:9{\cdot}0:7{\cdot}0:5{\cdot}0:3{\cdot}0}$ $\dfrac{\text{beobachtet}}{\text{berechnet}}$

Für den $^6\bar{D}$-Term: $\dfrac{9{\cdot}0:7{\cdot}8:6{\cdot}6:4{\cdot}1}{9{\cdot}0:7{\cdot}0:5{\cdot}0:3{\cdot}0}$ $\dfrac{\text{beobachtet}}{\text{berechnet}}$

^6D ist regelrecht, $^6\bar{D}$ und ^6F sind verkehrte Terme.

In der Gruppe $D\,\bar{D}$ ist die geringe, teilweise sogar verschwindende Intensität der Diagonalglieder anomal. Trotzdem wird man auf Grund der Zeemaneffekte der übrigen Glieder das Liniengebilde als reelles Multiplett betrachten dürfen.

Schema 5—7

	D_1 $\Delta\nu$ 250,9	D_2 $\Delta\nu$ 383,3	D_3 $\Delta\nu$ 483,1	D_4 $\Delta\nu$ 560,3	D_5
F_1	(5)	(3)			
$\Delta\nu$ 295,2	34 068 462	33 817 589			
	2934,41	2956,18			
F_2	(8)	(10)	(4)		
$\Delta\nu$ 466,1	34 363 671	34 112 751	33 729 278		
	2909,20	2930,60	2963,92		
F_3		(10)	(12)	(3)	
$\Delta\nu$ 617,9		34 578 798	34 195 594	33 712 445	
		2891,10	2923,50	2965,40	
F_4			(10)	(10)	(2)
$\Delta\nu$ 767,9			34 813 478	34 330 396	33 770 067
			2871,61	2912,02	2960,34
F_5				(12)	(5)
$\Delta\nu$ 960,21				35 098 370	33 537 944
				2848,30	2894,52
F_6					(20)
					35 498 160
					2896,22

	$\Delta\nu$ 250,9	$\Delta\nu$ 382,6	$\Delta\nu$ 483,0	$\Delta\nu$ 559,1	
$\bar{D}_1$	(3)	(7)			
$\Delta\nu$ 241,6	38 165 303	37 914 333			
	2619,40	2636,74			
$\bar{D}_2$	(5)	(2)	(8)		
$\Delta\nu$ 385,6	38 406 925	38 155 955	37 773 430		
	2602,92	2620,04	2646,57		
$\bar{D}_3$		(4)	(0)	(7)	
$\Delta\nu$ 456,1		38 541 661	38 159 061	37 676 014	
		2593,82	2619,88[1])	2653,42	
$\bar{D}_4$			(3)	(0)	(10)
$\Delta\nu$ 525,9			38 615 200	38 132 153	37 573 072
			2588,88	2621,61[1])	2660,69
$\bar{D}_5$				(6)	(0)
				38 658 053	38 098 953
				2586,01	2623,91[1])

1) berechnet.

	$\Delta\nu$ 250,85	$\Delta\nu$ 382,95	
P_2	(8)	(10)	(3)
	37 256 494	37 005 649	36 622 695
	2683,30	2701,49	2729,71
P_3		—	—
P_4			—

Die Zeemaneffekte zu Schema 5—7

Die Linien 1, 2, 3, 15, 17, 22, 23, 24 haben außerordentlich enge Zerlegungen, die nicht mehr getrennt werden können. In solchen Fällen ist es noch möglich, einen ausgezeichneten (auch gegen beginnenden Paschen-Backeffekt invarianten) Abstand zu messen. Es ist das die Entfernung der stärksten σ-Komponenten, und man bezeichnet sie nach dem Vorgange von Back[1]) mit $2f$ (feste Entf.). Infolge erheblicher Überbelichtung ist bei den Linien auch die Genauigkeit etwas beeinträchtigt. Bei den Linien 5 und 7 ist die Spannweite des ganzen Typus angegeben.

1. 2896,22
   beobachtet: $2f$ 1,96
   berechnet: $2f$ 2,00
   Deutung: (5) (15) (25) (35) (45) **99** 109 119 129 139 : 99
   Termkombination: $D_5 F_6$

2. 2848,80
   beobachtet: $2f$ 1,70
   berechnet: $2f$ 1,798
   Deutung: (58) (159) (265) (371) **623** 729 835 941 — : 693
   Termkombination: $D_4 F_5$

3. 2871,61
   beobachtet: $2f$ 1,54
   berechnet: $2f$ 1,49
   Deutung: (41) (123) (185) **235** 317 399 481 563 645 : 315
   Termkombination: $D_3 F_4$

4. 2891,10
   beobachtet: (0,275) (0,825) **0,483** 1,033 1,583 2,132
   berechnet: (0,276) (0,829) **0,486** 1,038 1,590 2,143
   (29) (87) 51 109 167 225 : 105
   Termkombination: $D_2 F_3$

5. 2894,52
   beobachtet: Spannweite 3,96
   berechnet: „ 4,2
   Deutung: (6) (18) (30) (42) (54) 100 112 124 135 148 160 — — : 99
   Termkombination: $D_5 F_5$

6. 2909,20
   beobachtet: (1,133) 0,000 2,200
   berechnet: (1,133) −0,066 2,200
   (17) −1 33 : 15
   Termkombination: $D_1 F_2$

7. 2912,02
   beobachtet: Spannweite 4,17
   berechnet: „ 4,127
   Deutung: (6) (18) (30) (42) 58 70 82 **94** 106 118 130 : 68
   Termkombination: $D_4 F_4$

---

1) Ztschr. f. Phys. 15. S. 206. 1923.

8. 2923,50
beobachtet: (— — — —) 0,803 1,147 1,490 1,835 2,179
berechnet: (— — — —) 0,800 1,143 1,486 1,828 2,171
nur die σ-Komponenten getrennt
Deutung: (6) (18) (30) 28 40 52 64 76 : 35
Termkombination: $D_3 F_3$

9. 2930,60
beobachtet: (0,398) (1,196) 0,664 1,461 2,258
berechnet: (0,400) (1,200) 0,667 1,468 2,267
(6) (18) 10 22 34 : 15
Termkombination: $D_3 F_2$

10. 2934,41
beobachtet: (2,000) 1,333
berechnet: (2,000) 1,333
(6) 4 : 3
Termkombination: $D_1 F_1$

11. 2956,18
beobachtet: überlagert von 2955,93

12. 2960,84 zu schwach

13. 2963,92
beobachtet: (0,296) (0,890) 0,775 1,368 1,962 2,551
berechnet: (0,295) (0,886) 0,771 1,362 1,954 2,543
(31) (93) 81 143 205 267 : 105
Termkombination: $D_3 F_3$

14. 2965,40
beobachtet: (0,136) (0,410) (0,683) — — — — — 2,270
berechnet: (0,136) (0,410) (0,683) 0,905 1,178 1,451 1,724 1,997 2,270
(43) (129) (215) 285 371 457 543 629 715 : 315
die inneren σ-Komponenten sind zu schwach.
Termkombination: $D_4 F_3$

15. 2586,01
beobachtet: 2 f 2,6
berechnet: 2 f 2,88
Deutung: (1) (3) (5) (7) 91 93 95 97 99 101 103 : 63
Termkombination: $D_4 D_3$

16. 2588,88
beobachtet: zu schwach

17. 2593,82
beobachtet: 2 f 2,64
berechnet: 2 f 2,68
Deutung: (11) (33) 141 163 185 207 : 105
Termkombination: $D_2 D_3$

18. 2602,92
beobachtet: (0,787) 1,139 2,612
berechnet: (0,733) 1,133 2,600
(11) 17 39 : 15
Termkombination: $D_1 D_2$

19. 2619,40
beobachtet: (0) (0,333)
berechnet: (0) 0,333
(0) 10 : 3
Termkombination: $D_1 D_1$

20. 2620,04
beobachtet: zu schwach

21. 2636,74
beobachtet: (0,784) 1,185 2,604
berechnet: (0,783) 1,183 2,600
(11) 17 39 : 15
Termkombination: $D_2 D_1$

22. 2646,57
beobachtet: 2*f* 2,72
berechnet: 2*f* 2,68
Deutung: (11) (33) 141 163 185 207 : 105
Termkombination: $D_3 D_2$

23. 2653,47
beobachtet: 2*f* 2,86
berechnet: 2*f* 2,825
Deutung: (11) (33) (55) 445 489 511 533 555 : 315
Termkombination: $D_4 D_3$

24. 2660,69
beobachtet: 2*f* 2,85
berechnet: 2*f* 2,88
Deutung: (1) (3) (5) (7) 91 93 95 97 99 101 103 105 : 63
Termkombination: $D_5 D_4$

25. 2683,30
beobachtet: (0,468) 1,988 2,873
berechnet: (0,467) 1,933 2,867
(7) 29 43 : 15
Termkombination: $P_2 D_1$

26. 2701,49
beobachtet: (0,267) (0,799) 1,698 2,131 2,664
berechnet: (0,267) (0,800) 1,600 2,133 2,667
(4) (12) 24 32 40 : 15
Termkombination: $P_2 D_2$

27. 2729,71
beobachtet: (0,369) (1,108) 0,539 1,277 2,014 2,751
berechnet: (0,371) (1,115) 0,543 1,286 2,028 2,771
(13) (39) 19 45 71 97 : 35
Termkombination: $P_2 D_3$

Oberhalb 3000 Å-E. folgt zunächst ein Gebiet mit nur vereinzelten starken Funkenlinien. Erst zwischen 3700 und 4000 Å-E. mehren sich wieder die intensiven. Einige davon konnten als Kombination von Quartettermen gedeutet werden (Schema 8 und 9).

Schema 8 und 9

	D_1 $\Delta\nu$ 287,10	D_2	D_3	D_4
P_1	(10)	(8)		
$\Delta\nu$ 814,0	22885503	22548216		
	4377,92	4433,70		
	(2)	(10)		
P_2	23649516	23362308	—	
	4227,23	4279,20		
P_3		—	—	—

	D_1 $\Delta\nu$ 287,04	D_2	D_3	D_4
	(8)	(6)		
F_2	26999664	26712615	—	
	3702,72	3742,49		
F_3		—	—	—
F_4			—	—
F_5				—

Die Zeemaneffekte zu Schema 12 und 13

1. 3702,72
   beobachtet: (0,204) 0,204 **0,612**
   berechnet: (0,200) 0,200 **0,600**
   (1) 1 **3 : 5**
   Termkombination: $D_1 F_2$

2. 3742,49
   beobachtet: (0,396) (1,888) 0 **0,792** 1,584
   berechnet: (0,400) (1,200) 0 **0,800** 1,600
   (2) (6) 0 **4** **8 : 5**
   Termkombination: $D_2 F_2$

3. 4227,23
   beobachtet: (0,885) 0,885 **2,655**
   berechnet: (0,866) 0,866 **2,600**
   (13) 13 **39 : 15**
   Termkombination: $P_2 D_1$

4. 4279,20
   beobachtet: (0,270) (0,806) 0,942 1,480 2,022
   berechnet: (0,267) (0,799) 0,933 1,465 2,000
   (4) (12) 14 **22** **30 : 15**
   Termkombination: $P_2 D_2$

5. 4377,92
   beobachtet: (2,672) 2,672
   berechnet: (2,666) 2,666
   (4) **4 : 3**
   Termkombination: $P_1 D_1$

6. 4433,70
   beobachtet: (0,730) **0,464** 1,929
   berechnet: (0,733) **0,466** 1,933
   (11) 7 **29 : 15**
   Termkombination: $P_1 D_2$

In der PD-Gruppe fehlen mit großer Wahrscheinlichkeit die Kombinationen $P_2 D_2$, $P_2 D_3$, $P_2 D_4$ tatsächlich. Das sind nämlich gerade die Übergänge, die mit beträchtlicher Intensität und z. T. recht breiter Aufspaltung zu erwarten sind und darum der Beobachtung kaum entgangen wären. Alle im Handbuch der Spektroskopie[1]) angeführten Linien mit Intensitätsangaben von (3) und mehr wurden im Zeemaneffekt untersucht. Keine von ihnen zeigt indessen eine der gesuchten Zerlegungen. Die gedeuteten Linien der Gruppe haben Aufspaltungen, die mindestens befriedigend der Landéschen „g-Formel" folgen. Es ist deshalb wenig plausibel, anzunehmen, daß die vermißten sich anders verhielten. Trotzdem wurden der Sicherheit halber ohne Rücksicht auf den Zeemaneffekt sämtliche $\Delta\nu$ zwischen λ 4279 · 20 ($P_2 D_2$) und ihrer Umgebung einerseits, zwischen λ 3742 · 41 ($D_2 F_2$) und ihrer Umgebung andererseits aufgesucht, und zwar weit über die Grenzen hinaus, die die Intervallregel zieht. Auch die Möglichkeit des Auftretens von partiell verkehrten Termen[2]) wurde nicht außer acht gelassen. Es konnten aber keine gleichen Differenzen gefunden werden. Ein ähnlicher Fall ist von Meggers[3]) in einer Arbeit über das Vanadiumfunkenspektrum beschrieben worden.

In der DF-Gruppe liegen die Dinge ebenso.

Für eine größere Zahl von Linien gelang keine Termanalyse aus den Zeemanaufspaltungen. Sie sind in Tab. 10 zusammengestellt. Die Ziffern in Klammern hinter den Wellenlängen bedeuten wieder die Grundtypen.

Tabelle 10

1.	3254,83 (6)	beob.	(1,133)	1,133
2.	3287,35 (4)	„	(0,696)	2,087
3.	3346,35 (7)	„	(0)	1,462
4.	3528,04 (7)	„	(0)	1,096
5.	3591,84 (7)	„	(0)	0,618
6.	3651,30 (5)	„	(0,108) (0,325) (0,541) — — —	1,793
			Die inneren σ-Komponenten sind zu schwach.	
7.	3652,61 (7)	„	(0) 1,171 (0) 116 : 99	

1) Kayser-Konen, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. VI.
2) O. Laporte, Ztschr. f. Phys. 23. S. 151. 1924.
3) Ztschr. f. Phys. 33. S. 509. 1925.

Tabelle 10 (Fortsetzung)

8.	3658,41 (7)	beob.	(0)	1,227	(0)	78 : 63				
9.	3670,87 (5)	„	(0,150)	0,150	0,300					
10.	3688,49 (4)	„	(0)	1,263	Pseudotriplett					
11.	3692,82 (4)	„	2*f*	1,58	Pseudotriplett mit sehr breiten Komponenten					
12.	3744,55 (7)	„	(0)	0,986	(0)	62 : 63				
13.	3755,63 (6)	„	(0,108)	(0,323)	(0,538)	0,753	0,968	1,183	1,398	1,613
14.	3786,52 (4)?	„	(0,495)	1,155						
15.	3961,61 (4)	„	(0,099)	(0,297)	(0,495)	0,829	—	—	—	—
16.	4119,78 (4)	„	(0,169)	(0,506)	(0,843)	0,506	0,843	1,180	—	
17.	4122,52 (4)	„	(0)	0,716	Pseudotriplett mit sehr breiten Komponenten					
18.	4125,80 (7)	„	(0)	1,159						
19.	4147,02 (4)	„	(0,20)	0,93	1,33					
20.	4250,85 (4)	„	(0,171)	(0,514)	(0,856)	0,514	0,856	1,199	1,541	1,883
21.	4328,19 (5)	„	(0,135)	(0,406)	0,677	0,948	1,219	1,890		
22.	4363,10 (4)	„	(0,283)	(0,749)	0,433	0,999	1,565	2,131		

Zusammenfassend können wir feststellen:

1. Daß das Verhältnis von Funken- zu Bogenspektrum bei *Mo* dem Verzweigungsprinzip entspricht. Wir fanden im Mo^+ ein Quartett- und ein Sextettsystem, während Mo Septetts und Quintetts besitzt. Das noch erwartetete Triplettsystem ist wohl durch die geringe Intensität seiner Linien bisher nicht entdeckt worden.

2. Daß auch die auftretenden *l* Zahlen den Heisenberg-Hundschen Forderungen konform sind. Der ^6D-Term kann zu folgenden Termen des Mo Anlaß geben: $^7P\,^7D\,^7F$, $^5P\,^5D\,^5F$, $^7S\,^7P\,^7D\,^7F\,^7G$, $^5S\,^5P\,^5D\,^5F\,^5G$. Bekannt waren durch Catalán und Kiess 1 ^7P-Term, 1 ^7S-Term, 1 ^5S-Term, 8 ^5P-Terme, 3 ^5D-Terme, 1 ^5F-Term. Wir fügen hinzu 1 ^7D-Term und 1 ^7F-Term (3363,98 Å.-E. $^7D_2\,^7F_3$), ferner 1 ^5F-Term (Schema 1).

Hrn. Prof. Dr. H. Konen, der auch die Anregung zu der Untersuchung gab, bin ich für sein großes Interesse und die rege Förderung der Arbeit zu herzlichem Dank verpflichtet. Es wurden zum Teil Apparate benutzt, die aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft herstammen und für die auch an dieser Stelle gedankt sei.

Erklärungen zu den Vergrößerungen und Intensitätskurven

Die Bilder 1 und 2 sind etwa 4fach, 3 und 4 7fach vergrößert.

1	5505,54	Termkombination $^5S_2\ ^5P_3$	Typus (0) (1) (2) 3 4 5 6 7:3
2	5570,57	Termkombination $^5S_2\ ^5P_1$	Typus (0) (1) 3 4 5:2
3a	4291,40		Typus (0) 7:6
3b	4292,37	Termkombination $^5D_1\ ^5F_2$	Typus (0) (1) 1 2 3:5
3c	4293,42	Termkombination $^5D_2\ ^5F_3$	Typus (0) (1) (2) 3 4 5 6 7:4
3d	4294,03	Termkombination $^5D_0\ ^5F_1$	Typus (0) 0

Die Bilder 3b, 3c, 3d sind in doppelter Hinsicht lehrreich. Erstens bringt 4294,03 den Fall einer magnetisch nicht zerlegten Kombination. Zweitens zeigen die Linien 4292,37, 4293,42 und 4294,03, trotzdem sie so eng benachbart sind, keinen merklichen Paschen-Backeffekt. Das liegt eben daran, daß nicht die Wellen*längen*- sondern die Wellen*zahl*differenzen maßgebend sind, die in unserem Multiplett 176 cm^{-1} und mehr betragen.

4a	4576,67	Termkombination $^5P_2\ ^5D_3$	Typus (2) (4) 7 9 11 13:6
4b	4595,32	Termkombination $^5P_1\ D^5_1$	Typus (2) 3 5:2

Die Kurven 5, 6, 7 sind mit dem Mikrophotometer des Instituts aufgenommen.

7	entspricht Bild 1		
6	3903,11	Termkombination $^1S_0\ ^1P_1$	Typus (0) (1) (2) 4 5 6 7 8:3
5a, b, c entsprechen 3b, c, d			

In den Kurven ist noch das Schwärzungsgesetz der photographischen Platte enthalten. Immerhin sind aber die Intensitätsverhältnisse wenigstens qualitativ zu verfolgen. Man vergleiche z. B. die Bilder 5 und 7. In den zugehörigen Typen folgen beide Male je 15 Komponenten in gleichen Abständen aufeinander. Die Intensitätsabstufungen sind dagegen in den beiden Fällen ganz verschieden.

(Eingegangen 20. April 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

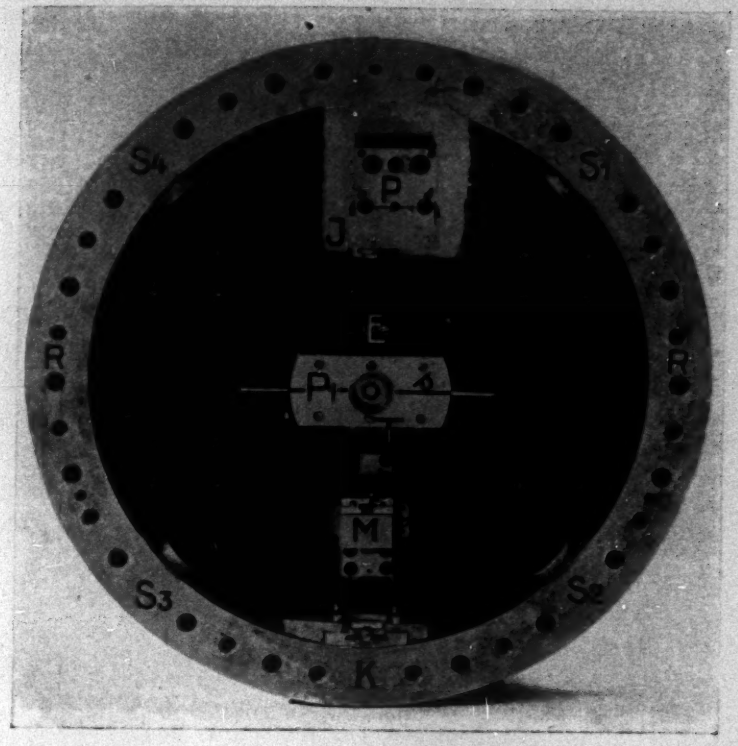


Fig. 4

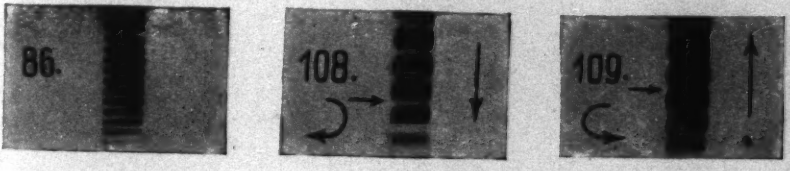


Fig. 6

Fig. 7

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

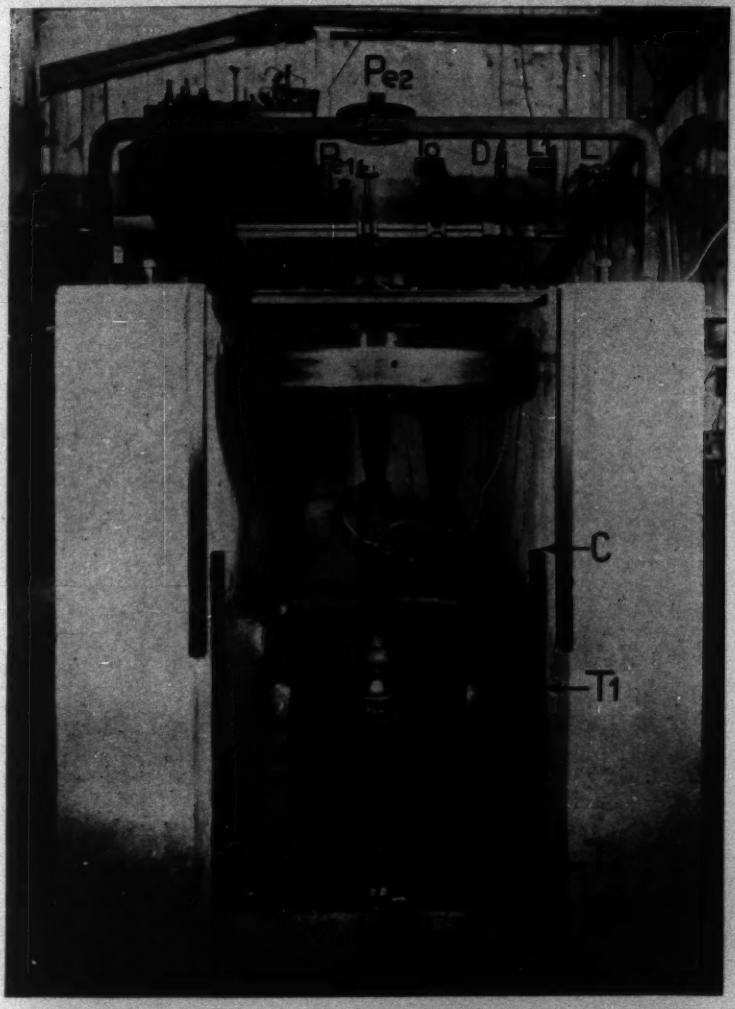
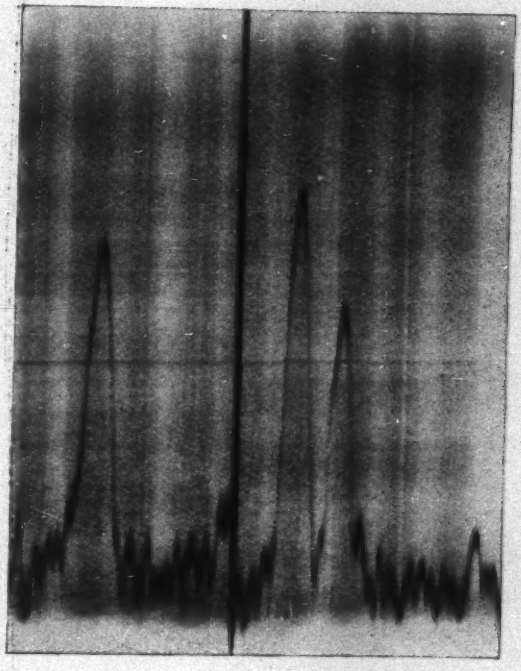


Fig. 5

Fig. 8

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



L-Linie *K*-Dublett

Fig. 1

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Tafel mit Vergrößerungen und Photometerkurven

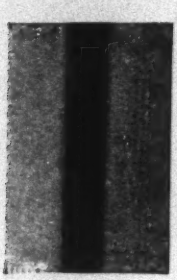


Fig. 1

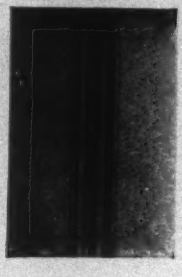


Fig. 2

Fig. 3a, b, c, d

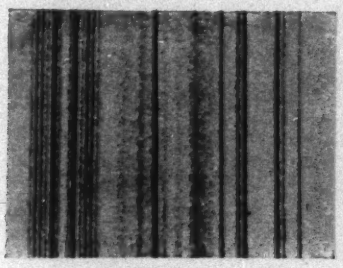


Fig. 4a, b

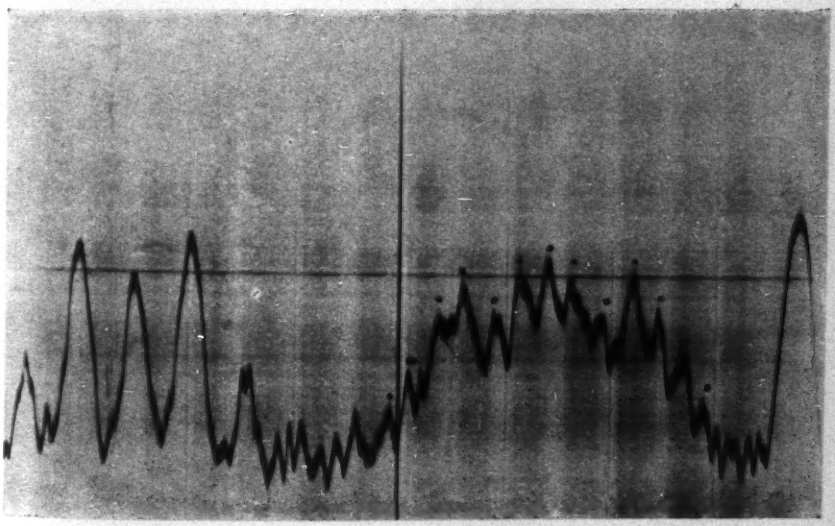


Fig. 5a, b, c

E. Wilhelmy

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Tafel mit Vergrößerungen und Photometerkurven

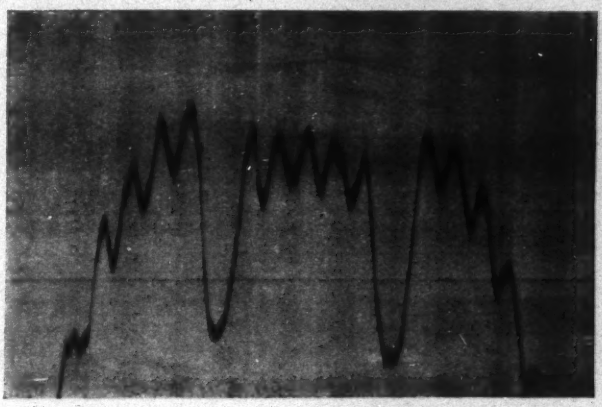


Fig. 6

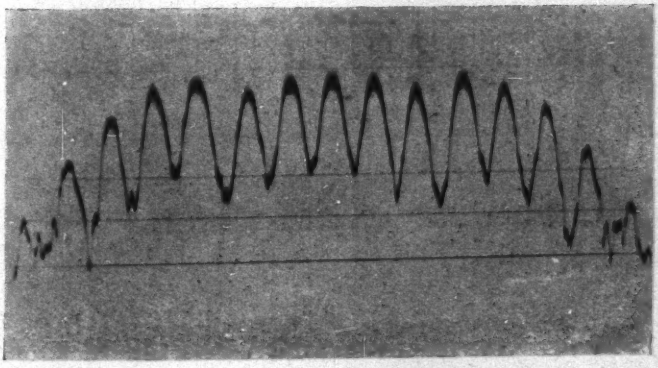


Fig. 7

Seite

Inhaltsübersicht

339

Untersuchung der

340

347

397

402

415

456

1926 № 12

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Über lichtelektrische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen;*

von Wilhelm Zimmermann

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg [1])

Die vorliegende Untersuchung der lichtelektrischen Wirkung an Flüssigkeitsoberflächen wurde zu dem Zwecke unternommen, die Kenntnis vom Bau der Oberflächenschichten von Flüssigkeiten, besonders von wäßrigen Lösungen, zu erweitern. Diese Kenntnis stützt sich im wesentlichen auf viererlei Versuchsergebnisse: erstens kennen wir die Oberflächenspannung und ihre Änderung, zweitens die Wasserfallwirkung (Zerreißung elektrischer Doppelschichten), dazu können auch die elektroosmotischen Erscheinungen gerechnet werden. Drittens direkte Messungen der Oberflächenladungen und viertens die lichtelektrische Wirkung an Flüssigkeitsoberflächen (äußerste Molekülschicht). Hrn. Lenards Abhandlungen „Probleme komplexer Moleküle“ [2]) lehren die Besonderheiten der Flüssigkeitsoberflächen durch die Eigenschaften großer, komplexer Moleküle verstehen, die aus einem elektrisch geladenen oder durch ein Molekül gelösten Stoffes gebildeten Kern und mehreren Flüssigkeitsmolekülen sich aufbauen. Die an diesen größeren Molekülen angreifenden größeren Molekularkräfte führen an freien Oberflächen zu den beobachtbaren Konzentrationsänderungen bzw. Schichtbildungen.

Schon bald nach der grundlegenden Entdeckung von H. Hertz [3]) und W. Hallwachs [4]) wurde auch an Flüssigkeitsoberflächen lichtelektrische Wirkung beobachtet. Die von Hrn. C. G. Schmidt [5]) an verschiedenen Farbstofflösungen

1) Heidelberger Dissertation, der Naturw. Math. Fak. vorgelegt am 8. Dezember 1925; gekürzt bearbeitet.

2) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle, Heidelberger Akad. Abh. 27—29, 1914, im folgenden zitiert „P.K.M.“

3) H. Hertz, Berliner Akad. 487—490, 1887.

4) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** S. 301. 1888.

5) C. G. Schmidt, Wied. Ann. **64.** S. 708. 1889.

beobachtete starke Wirkung hat für diese Untersuchungen keine Bedeutung, sie beruht auf Bildung einer festen Haut auf der Flüssigkeitsoberfläche. Den Nachweis dieser Tatsache brachte Hr. Rohde[1]), indem er die zeitliche Änderung der lichtelektrischen Wirkung und der Scherfestigkeit der Oberflächen wäßriger Lösungen von organischen Farbstoffen verfolgte. Die mechanische Untersuchung fester Oberflächenschicht wurde von Hrn. Nagel[2]) verfeinert und weitergeführt. Diese beiden Arbeiten geben eine genaue Kenntnis der Häute an Flüssigkeitsoberflächen, der bei den lichtelektrischen Untersuchungen sorgfältig zu vermeidenden Fehlerquelle. Die Unempfindlichkeit vieler Lösungen ohne Haut bei Bestrahlung mit Quarzquecksilberlampe und die Bedingungen für das Entstehen der Häute wurden auch von Hrn. Plogmeier[3]) und Hrn. Nienhaus[4]) untersucht. Weiteren Fortschritt brachte die Anwendung der starken Lichtquelle für Schumannviolett der Herren Lenard und Ramsauer[5]) durch Hrn. Obolensky.[6]) Es wurde bei Vermeidung fester Schichten bei Wasser, Eis und Salzlösungen starke lichtelektrische Wirkung gefunden. Die Fortführung dieser Versuche zur genaueren Kenntnis der Flüssigkeitsoberflächen verlangte größte Konstanz der Versuchsbedingungen, besonders der Lichtquelle.

Versuchsanordnung; lichtelektrische Apparate und Lichtquelle

Alle elektrischen Messungen wurden mit Binantelektrometer ausgeführt. Ein Binant der Nadel und der Schachtel lag an Erde, der andere Nadelbinant erhielt 100 Volt Hilfsspannung, während der andere Schachtelbinant mit der Versuchsflüssigkeit verbunden war, die geerdet werden konnte. Zwei verschiedene Anordnungen wurden zur Belichtung der Flüssigkeiten benutzt.

Bei der ersten (Fig. 1) stand das Glasgefäß für die Flüssigkeit auf einem Glasträger mit Zuleitung und Platinkontakt. Ein Platinstift im Glasschälchen vermittelte die Verbindung.

1) H. Rohde, Ann. d. Phys. **19.** S. 935. 1906.
2) G. Nagel, Ann. d. Phys. **29.** S. 1029. 1909.
3) F. Plogmeier, Zeitschr. wiss. Phot. **8.** 1910.
4) H. Nienhaus, Zeitschr. wiss. Phot. **10.** 1911.
5) P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberger Akad. Abh. 20. 1910.
6) Obolensky, Ann. d. Phys. **39.** S. 261. 1912.

Der Glasam war durch Steckverbindung in einer mit Bernstein isolierten Buchse befestigt, die mit dem Elektrometer verbunden war. Der Bernsteinisolator war durch ein geerdetes Messingzwischenstück und Hartgummiisolierung an der Messinghülle des Versuchsgefäßes befestigt. Dieses trug oben einen Schliffrand und konnte durch eine Glasplatte mit Fenster für Ultraviolett verschlossen werden. Oben war ein verschiebbarer Klemmring mit frei aufgelegtem Messingnetz eingepaßt.

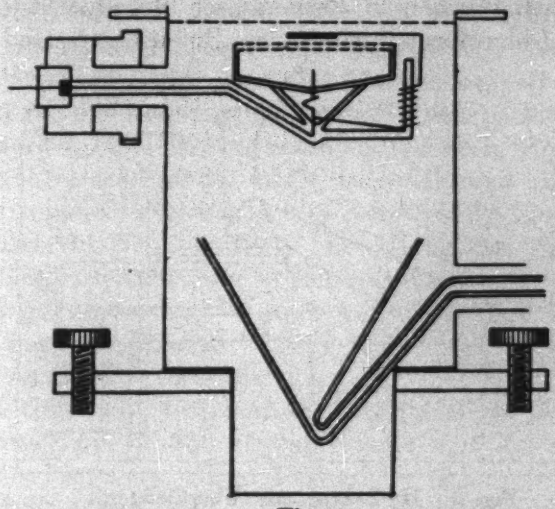


Fig. 1.

Ein Auffangetrichter aus Glas gestattete die überfließende Flüssigkeit rein wieder zu gewinnen. Die ganze Hülle war auf 100 Volt aufgeladen mittels am — Pol über einen Widerstand von 5000 Ohm geerdeter Spannungsbatterie. Ein über das Glasgefäß schwenkbares Kupferoxydplättchen diente als lichtelektrische Vergleichs- und Prüfplatte.

Zu Versuchen mit Erneuerung der Oberfläche während der Belichtung diente das Gerät Fig. 2 (rechts).

Das auf Bernsteinklötzchen darin stehende Metallgestell trug den etwa 1 Liter fassenden Vorratskolben mit Belichtungsgefäß, den Auffangetrichter mit Ablaufrohr und den Sammelbehälter, alles aus Glas, sowie einen Quecksilbernapf, in den Platindrähte aus dem Vorrats- und Sammelbehälter, sowie die Zuleitung zum Elektrometer tauchten. Das Netz war von der geerdeten Zinkhülle isoliert und auf 100 Volt geladen. Über

der Flüssigkeitsoberfläche sich etwa sammelnde Dämpfe konnten durch ein in eine Öffnung der Rückwand eingepaßtes elektrisches Gebläse weggeblasen werden.

Als Lichtquelle wurde zuerst eine Quarz-Amalgamlampe von Heraeus benützt. Weiter ins Ultraviolett vorzudringen gestattet die Quecksilberlampe mit Flußspatfenster Fig. 2 (links). Sie ist eine für diese Versuche weitergebildete Form der von Hrn. Wolff[1]) für Spektralaufnahmen gebauten Lampe. Die Elektroden tauchen in Bechergläser mit Quecksilber und isolierender Chloroformschicht. Die Zuleitungen sind durch

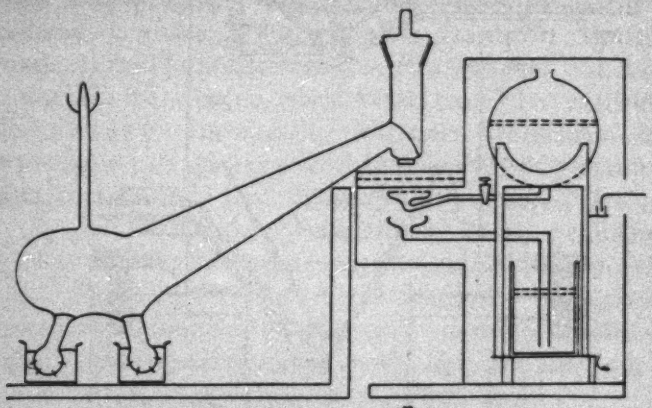


Fig. 2. Hg-Lampe und Überfließgerät

Glasrohr isoliert. Die ganze Länge der Lampe beträgt 45 cm, die Höhe von Fenster bis zur Tischfläche 25 cm. Ein Nickelspiegel (wegen guter Reflexion im Ultraviolett) lenkt das Licht senkrecht nach unten ab. Zuerst wurden durch Kathodenzerstäubung vernickelte Glashohlspiegel, später ein Stück aus einer polierten Reinnickelschale benutzt. Mittels einer Töplerschen Pumpe wurde die Lampe evakuiert. Zur Zündung der Lampe war der —Pol eines Induktors von 3 cm Schlagweite mit der Kathode, der Pol mit dem Kühlwasser verbunden. Betrieben wurde die Lampe mit der 110 Voltbatterie, unter Vorschaltung eines Widerstandes von 10—30 Ohm. Der Betriebsstrom betrug gewöhnlich 5 Weber. Der Vorteil der Lampe mit Flußspatfenster vor den Quarzlampen beruht auf dem Hinzukommen von Linien im Gebiet unter 200 $\mu\mu$.

1) K. Wolff, Ann. d. Phys. 42. S. 828. 1913.

Nach Hrn. Wolffs Spektralaufnahmen[1]) liegen die stärksten Linien beim Quecksilber bei 194, 185, und 165 $\mu\mu$.

Gang der lichtelektrischen Versuche

Das Glasgefäß wurde sorgfältig gereinigt und fettfrei gemacht. Beim ersten Gerät wurde die zu untersuchende Flüssigkeit mittels Pipette eingefüllt und zur Reinigung der Oberfläche zum Überfließen gebracht. Wenn nötig, wurde der Zeitpunkt des Einfüllens notiert, dann das Netz über die Flüssigkeit gebracht. Die Quarzlampe brannte vor den Versuchen immer etwa 20 Minuten, die Flußspatlampe durfte ohne Schaden für die Konstanz zu jedem Versuch gezündet und gelöscht werden. Die Erdung wurde aufgehoben, eine gemessene Zeit belichtet, darauf das Licht abgestellt und das Einstehen des Elektrometers abgewartet. Die Konstanz des Lampenstromes wurde auf 0,1 Wb. reguliert. Der Gang des Elektrometers wurde durch Versuche ohne Belichtung unter sonst beibehaltenen Bedingungen gemessen. Durch Aushebern mit Pipette und Spülen mit destilliertem Wasser wurde die Schale für eine neue Flüssigkeit vorbereitet.

Das Gerät mit Überlauf der Flüssigkeit wurde durch Eingießen ins obere Gefäß beschickt und mit einem gläsernen Säureheber entleert. Die Messungen begannen, wenn der Überlauf im Gange war. Zur wichtigen Abblendung falschen Lichtes dienten mit der Lampe fest verbundene enge Blenden aus Pappe oder Blech. Ihre Wirksamkeit wurde mit Hilfe lichtelektrisch unwirksamer Flüssigkeiten als einwandfrei gefunden. Zum stufenweisen Abfiltern des Ultraviolett wurden verschieden durchlässige Platten über das Drahtnetz gebracht (Flußspat, Quarzkristall und Quarzglas, Kalkspat, Glas; vgl. die Tabelle von Hrn. Lenard und Ramsauer.[2]) Auch Gasfilter kamen zur Anwendung. Durch Abwarten bis zum Einstehen des Elektrometers war jeder Versuch zugleich Isolationsprüfung.

Das bei den Untersuchungen gebrauchte, in einem gläsernen Gerät des Instituts destillierte Wasser wurde auch im Phosphoreszenzlaboratorium des Instituts für reinste Versuche an-

1) K. Wolff, a. a. O., Tafel XIII.

2) P. Lenard u. C. Ramsauer, Heidelberger Akad. Abh. 31. 1910 und Landolt-Börnstein, 5. Aufl. S. 806, Tab. 145.

gewandt und stand also unter ständiger Prüfung. Die Salze wurden wiederholt in kleinen Kristallen umkristallisiert unter Benützung reinster Jenaer Glasgefäße und quantitativer Filter. Das Formaldehyd wurde durch Destillation in Retorte und Vorlage gereinigt. Die Konzentrationen der Lösungen wurden entweder durch Sättigung nach Landolt-Börnsteins Tabellen bestimmt, oder es wurden passende Titrationsverfahren angewandt.

Methode zur Prüfung auf feste Oberflächen

Das Prüfgerät für feste oder zähe Oberflächen ist im wesentlichen dem von Hrn. Nagel benützten nachgebildet. Eine Glaskugel mit Magnetstäbchen im Inneren, an Kokonfaden aufgehängt, taucht bis zum Äquator in die Flüssigkeit ein und kann durch ein Magnetfeld gedreht werden, wobei der von Hrn. Nagel angewandte verschiebbare Stahlmagnet wegen größerer Konstanz vorteilhaft durch ein mit 2 Akkumulatoren mit Regulierwiderstand gespeistes Solenoid ohne Eisen ersetzt wurde. Beobachtungen der gedämpften Schwingungen der magnetisch angestoßenen Kugel durch Skala. Spiegel und Fernrohr gestattet auch die Anwesenheit und das Wachsen sehr leicht, schon durch die geringste mögliche Änderung des Magnetfeldes, zerreißbarer, fester und zäher Schichten einwandfrei festzustellen. Das Dekrement der Schwingungen der Kugel wächst bei Lösungen, die Schichten bilden, wie man leicht durch Anstoßen der Kugel mittels Stromänderung im Solenoid und Ablesen einer Anzahl Umkehrpunkte im Fernrohr und Wiederholung des gleichen Verfahrens nach etwa 10 Minuten feststellen kann. Eine sehr schwache Nickelsalzlösung mit Alkalizusatz diente zur Prüfung des Gerätes. Der von Hrn. Nagel zu qualitativem Nachweis fester Häute angewandte Holzessig[1]) wurde mit Vorteil durch Xylol oder Petroleum ersetzt.

Versuchsergebnisse. Versuche mit Wasser und verschiedenen Salzlösungen

Die ersten Versuche wurden in der Absicht unternommen, einen Stoff zu finden, der in wäßriger Lösung bei Bestrahlung mit Amalgamlampe lichtelektrische Wirkung zeigt, ohne Häute zu bilden.

Zunächst wurde reines Wasser untersucht, wobei sich folgende eigenartige Erscheinung fand: Frisch eingefülltes

1) a. a. O. S. 1040.

Wasser war völlig unwirksam. Von diesem Nullwert an wuchs die Empfindlichkeit zu hohen Werten. Belichtung bewirkte Ermüdung, Stehenlassen Erholung. Dieses Verhalten, Ermüdung und Erholung, ist dem festen Körper durchaus analog; es ist wohl am besten durch einen aus dem Staub der Luft gebildeten festen Niederschlag auf der Flüssigkeitsoberfläche zu erklären (vgl. die Beobachtungen von Quincke).[1])

Die Unwirksamkeit des frischen Wassers scheint mit den Obolenskyschen Ergebnissen im Widerspruch zu stehen. Doch ist bei der Obolenskyschen Anordnung eine beträchtliche Einwirkung der starken Aluminiumfunkenlinien bei 130 $\mu\mu$ vorhanden, während bei vorliegender Untersuchung mit Quecksilberlampe gearbeitet wurde.

Es wurden ferner folgende Stoffe untersucht:

Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Natriumchlorid, Natriumjodid, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumchlorat, Kalialaun, Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Kaliumferricyanid, Nickelsulfat, Eisenchlorid, kolloides Eisenoxyd, Uranylnitrat, Ammoniak, Ozon, Brom, Äthylalkohol, Äther, Azetylen, Formaldehyd, Ameisensäure.

Sämtliche Stoffe wurden in wäßriger Lösung untersucht, Brom und Äthylalkohol kamen auch rein zur Belichtung. Alle Stoffe zeigten bei frischer und reiner Oberfläche keine merkliche lichtelektrische Wirkung, auch nicht im Lichte der Flußspatlampe.

Formaldehyd

Beim Formaldehyd war die Feststellung der Unwirksamkeit dadurch erschwert, daß dieser Stoff sich zu Trioxymethylen verdichtet. Dieser in Wasser kolloid gelöste polymere Stoff bildet leicht Häute. Wie die folgende Tabelle zeigt, tritt die lichtelektrische Wirkung nur an den polymerisierten Lösungen auf, die zähe Oberflächen bilden.

Stoff	Lichtelektrische Lampe	Lichtelektrische Wirkung	Mechanisch
1. Formalin, käufl. 30%	Quarz	30	—
2. Formaldehyd, dest. klar, 40%	Flußspat	0	wie Wasser
3. Formaldehyd, dest. polymer milchig, 40%	Flußspat	35	dicke Haut nach 5 Min., Kugel aperiodisch

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **39**. S. 51—88. 1870.

Klare Lösungen ohne Haut sind unwirksam; die lichtelektrische Wirkung an Formaldehydlösungen ist mit Bildung einer zähen Haut verbunden.

Versuche mit Ferrocyanidlösungen

Allein die Ferrocyanide[1]) erwiesen sich in wäßriger Lösung als lichtelektrisch empfindlich ohne Hautbildung. In vorliegender Arbeit wurde zunächst Kaliumferrocyanid (zweimal umkristallisiert), später auch das Natriumsalz (puriss. Merck) und das Lithiumsalz untersucht. Letzteres wurde auch dem Karbonat und der freien Ferrocyanwasserstoffsäure dargestellt, die aus Kaliumsalzlösung mittels Salzsäure und Fällung mit Äther gewonnen wurde. Zur genauen Bestimmung der Konzentration der untersuchten Lösungen wurde ein Titrationsverfahren nach Gintl[2]) und de Haën[3]) angewandt, das auf Oxydation des Ferrocyanids in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat bis zum Verschwinden der Berlinerblaureaktion mit Ferrichlorid beruht. Durch Titration einer nach Gewicht hergestellten $^1/_4$ n. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung wurde die Permanganatlösung jeweils eingestellt.

Lichtelektrische Ermüdung

Bei wiederholter Belichtung derselben Lösungsoberfläche zeigte sich starke zeitliche Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit. Die Kurve Fig. 3 gibt für verschieden konzentrierte Lösungen die lichtelektrische Empfindlichkeit in Prozenten der bei frischer Lösung gemessenen, nach 10 Minuten Ermüdungszeit an. Durch eine Reihe von Versuchen wurde die Ursache dieser Ermüdung ergründet.

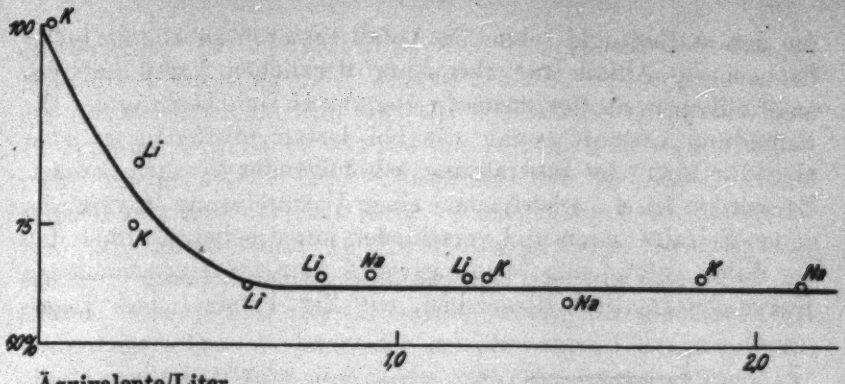
Änderungen in der elektrischen Anordnung und in der Lichtquelle wurden zunächst durch Kontrollmessungen mit Kupferoxyd als leichtelektrisch empfindlichem Körper ausgeschlossen. Änderung der Kapazität durch Verdunsten kam in Betracht, war aber nach besonderen Messungen zu klein,

---

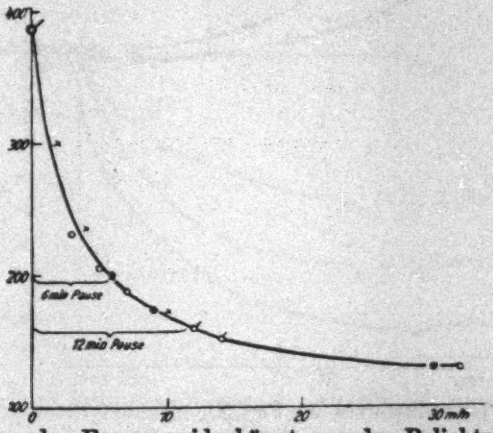
1) Es zeigte sich, daß Hr. Poole (Phil. Mag. (6) 45. S. 895. 1923) schon früher die lichtelektrische Wirkung an $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen untersucht hatte, doch gehen die vorliegenden Versuche wesentlich weiter, vgl. unten S. 344.

2) Gintl, Zeitschr. f. Chem. 72. 1870.

3) de Haën, Liebigs Ann. 90. S. 160.



Ferrocyanide, Abhängigkeit der Ermüdung von der Konzentration.
Fig. 3



Die Ermüdung der Ferrocyanide hängt von der Belichtung nicht ab.
Fig. 4

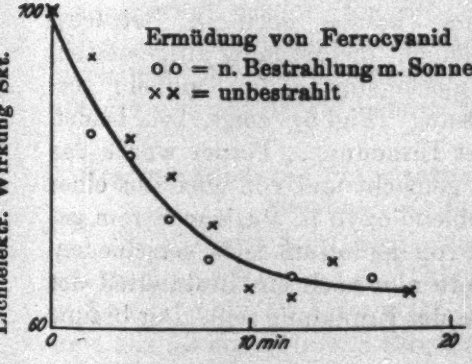


Fig. 5

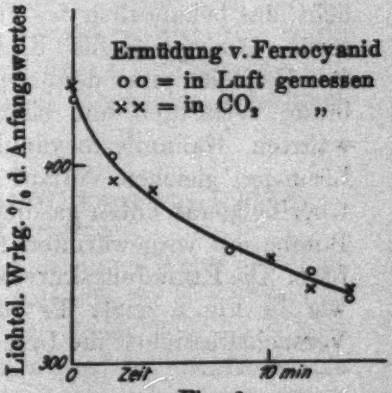
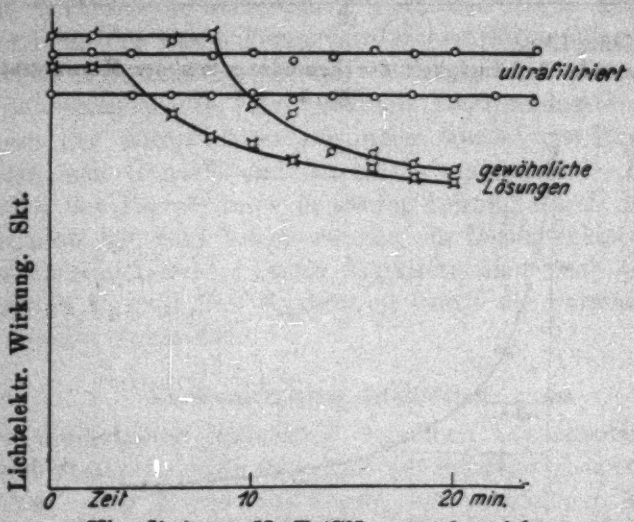


Fig. 6

um den starken und schnellen Abfall erklären zu können. Der beobachtete Abfall war also einer wirklichen Ermüdung des empfindlichen Stoffes zuzuschreiben, was sich bestätigte. Die Ermüdung verläuft genau wie bei festen Stoffen[1]), ist aber nicht die Folge der Bestrahlung, wie folgender Versuch beweist. Es wurden frische Oberflächen einer Vorratslösung in verschiedenen Zeitabständen und verschieden lange belichtet, ohne daß die dabei gefundenen Messungswerte von der eingezeichneten Kurve systematisch abweichen, wie Fig. 4 zeigt. Das Tages-

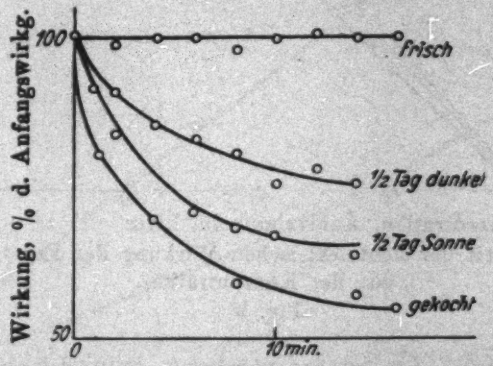


Ultrafiltriertes $Na_4Fe(CN)_6$ ermüdet nicht.
Fig. 7

licht, das bekanntlich das Ferrocyankalium chemisch verändert, sowie atmosphärische Einflüsse kamen noch in Betracht. Der Vergleich einer dem Sonnenlicht mehrstündig ausgesetzten, braun verfärbten und einer gleich starken im Dunkeln verwahrten Kaliumferrocyanidlösung (Fig. 5) zeigt bei beiden Lösungen gleichen Verlauf der Ermüdung. Ferner wurde das Überfließgerät unten gasdicht gemacht und von oben aus einer Bombe mit vorgewärmten Kohlendioxyd in starkem Strom gefüllt. Die Ermüdungskurve ist von der in Luft nicht verschieden, wie die Fig. 6 zeigt. Es konnte nun noch ein Bestandteil der Versuchsflüssigkeit die Ursache der Ermüdung sein. Der braune

1) Vgl. z. B. A. Becker, Heidelberger Akad. Abh. 4. 1912.

Niederschlag in besonnten oder stark gekochten Lösungen legte die Vermutung einer kolloid gelösten Beimengung nahe, die den wirksamen Stoff aus der Oberfläche entfernt. Eine Haut an der Oberfläche war mit den empfindlichsten Versuchen nicht nachzuweisen; die Dämpfung der gedrehten Kugel änderte sich mit der Zeit nicht. Durch Filtration mittels der von Szigmondy und de Haën angegebenen Membranfilter gelang es nun tatsächlich, eine nicht ermüdende Lösung zu erhalten. Der Erfolg der Filtration wurde im Überfließgerät festgestellt. Die Wirkung der gewöhnlichen Lösungen sinkt, sobald die Oberfläche sich nicht mehr erneuert, während die filtrierte Lösung konstante lichtelektrische Wirkung aufweist (Fig. 7). Nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln, schneller



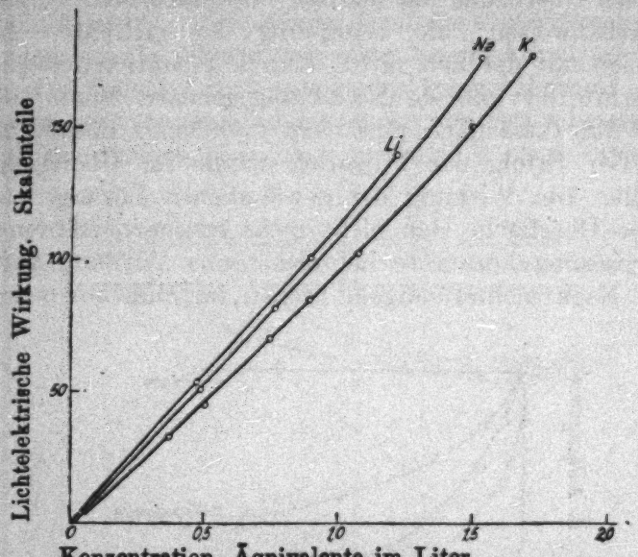
Ultrafiltrierte Ferrocyanidlösungen, verschieden nachbehandelt.
Fig. 8

und stärker beim Besonnen oder Kochen, bildet sich der Ermüdungsstoff wieder (Fig. 8). Zu Vergleichsversuchen wurde daher die Ermüdung besser durch das Überfließgerät ausgeschaltet, das bei genügend schnell fließender Flüssigkeit völlig konstante Werte liefert.

Konzentration und lichtelektrische Wirkung von Lithium-, Natrium-, Kaliumferrocyanid

Die während des Überfließens gemessenen Werte der lichtelektrischen Wirkungen in Abhängigkeit von der Konzentration in Äquivalenten im Liter zeigt Fig. 9. Jeder Wert ist Mittelwert aus oft wiederholten Einzelmessungen, die um nicht mehr als 5 Proz. vom Mittel abwichen. Die Lösungen wurden jeweils

sofort nach der Messung titriert. Die drei Stoffe wurden abwechselnd untersucht. Die lichtelektrische Wirkung ist also für gleiche Konzentrationen der verschiedenen Stoffe nicht



Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkung der Ferrocyanide von der Konzentration.
Fig. 9

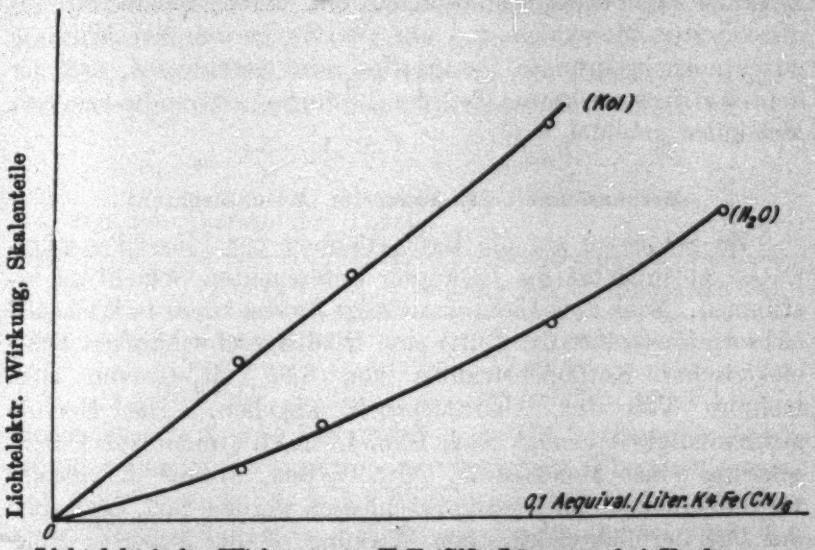
sehr verschieden. Sie ist am stärksten beim Lithiumsalz, am schwächsten beim Kaliumsalz und wächst stärker als linear mit der Konzentration.

Wirkung eines Kationenzusatzes

Aus noch zu besprechendem Grund wurden auch Versuche mit Vermehrung des Kationengehaltes in verdünnten Lösungen vorgenommen. Gesättigte Blutlaugensalzlösung wurde einerseits mit destilliertem Wasser, andererseits mit gesättigter Kaliumchloridlösung verdünnt. Die Fig. 10 zeigt eine wesentliche Steigerung der Empfindlichkeit durch Kaliumchloridzusatz gegenüber gleich ferrocyanidhaltigen Lösungen mit reinem Wasser. Reine Kaliumchloridlösung ist ebenso unwirksam, wie reines Wasser. Die bei sehr verdünnten Lösungen geringe Ermüdung störte nicht, so daß diese Versuche mit ruhender Oberfläche gemacht wurden.

Auswertung der Ergebnisse. Lichtelektrische Empfindlichkeit der undissoziierten Moleküle

Aus den oben beschriebenen Versuchen kann auf den lichtelektrisch wirksamen Bestandteil der Flüssigkeitsoberflächen geschlossen werden. Zunächst erfolgt sicher die wirksame Absorption am Ferrocyankomplex, wie dies der nahe gleiche Verlauf der Kurven für die drei Salze zeigt. Daß die Wirkung stärker als linear mit der Konzentration wächst, ist nicht auf eine Anhäufung der Moleküle in der Oberfläche zurückzuführen,



Lichtelektrische Wirkung von $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen bei Verdünnung mit Wasser und mit gesättigter wäßriger KCl-Lösung

Fig. 10

dagegen sprechen die Überfließversuche. Die Konzentration des wirksamen Stoffes muß daher, entsprechend der Kurve der lichtelektrischen Empfindlichkeit, schneller als die Gesamtkonzentration des gelösten Salzes wachsen. Dies trifft für die undissoziierten Moleküle zu. Berechnet man deren Konzentration aus der Leitfähigkeit (nach Walden[1]) mit einem Leitwert für unendliche Verdünnung nach Bredig[2]) unter der Annahme konstanter Wanderungsgeschwindigkeiten[3]) und be-

1) P. Walden, Zeitschr. phys. Chem. 1. S. 540. 1887.

2) G. Bredig, Zeitschr. phys. Chem. 13. S. 238. 1894.

3) Diese Annahme spielt im vorliegenden Falle kaum eine Rolle, da die Dissoziation nur klein ist.

zieht man jeden Wert der lichtelektrischen Wirkung auf die dazu gehörige Konzentration der undissoziierten Moleküle, so gehen die Kurven der Fig. 9 in Gerade über.

Bei den Versuchen mit Kaliumchloridzusatz wird durch den Ionenüberschuß die Dissoziation des Ferrocyanids zurückgedrängt. Dem gesteigerten Gehalt an undissoziierten Molekülen entspricht auch hier eine gesteigerte lichtelektrische Wirkung.

Aus dem linearen Zusammenhang der lichtelektrischen Wirkung an Ferrocyanidlösungen mit deren Gehalt an undissoziierten Molekülen und aus der Steigerung der Wirkung durch zurückgedrängte Dissoziation wird geschlossen, daß der lichtelektrisch wirksame Teil der Lösungen aus undissoziierten Molekülen gebildet wird.

Beschaffenheit der äußersten Molekülschicht

Zu Schlüssen auf die Beschaffenheit der Flüssigkeitsoberfläche ist zunächst die Dicke der untersuchten Schicht zu bestimmen. Nach dem Lichtquant folgt für die kürzeste Welle 180 (Absorptionsgrenze der Luft) eine Höchstgeschwindigkeit lichtelektrischer Kathodenstrahlen von 6,85 Volt, wovon noch mehrere Volt für Austrittsarbeit abgehen. Die Höchstgeschwindigkeit genügt nach Hrn. Lenard[1]) nicht zur Durchquerung eines Moleküls H_2 oder O_2-Gas, woraus das gleiche für die Moleküle der Lösung geschlossen werden darf, das heißt: der Ort der lichtelektrischen Wirkung ist die äußerste Molekülschicht.

Verhalten der Kationen

Der Einfluß der Kationen Li, K, Na auf die Beschaffenheit dieser Schicht kann aus der Lage der drei Kurven zueinander ersehen werden. Nach einem Satze Hrn. Lenards[2]) verhält sich die Konzentration eines Lösungsmoleküls in der äußersten Molekülschicht zu der im Volumen wie das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls zu der eines Lösungsmoleküls. Für verschiedene gelöste Stoffe gleicher Konzentration folgt, daß sich die Oberflächenkonzentrationen umgekehrt wie die Volume verhalten. Da der Querschnitt eines Ions dem Quad-

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, VID, 3a.
2) P. Lenard, P.K.M. I. S. 9.

rate, das Volum der dritten Potenz des Radius proportional ist, folgt, daß die von Ionen eingenommene Oberfläche dem Ionenradius umgekehrt proportional zu setzen ist. Die bei den Kationen als positiv geladenen Körpern zu erwartende lichtelektrische Unwirksamkeit folgt aus den Vorversuchen. Sie berechtigt zu dem Schlusse, daß die Kationen die lichtelektrische Wirkung nach Maßgabe der von ihnen eingenommenen Oberfläche vermindern. Setzt man für das undissoziierte Molekül der drei Salze die lichtelektrische Empfindlichkeit gleich, so ist die lichtelektrische Wirkung ohne Kationeneinfluß $= X$ aus den gemessenen Wirkungen L_1, L_2, L_3 äquivalenter Lösungen und den den Radien R_1, R_2, R_3 verkehrt proportionalen Ioneneinflüssen zu berechnen als

$$X_{1,2} = \frac{L_1 R_1 - L_2 R_2}{R_1 - R_2} = X_{1,3} = \frac{L_1 R_1 - L_3 R_3}{R_1 - R_3}$$

Aus den Werten der Tabelle

Ion	Radius[1])	Wirkung (bei 1,2 Äquivalent/Liter)
Li	$R_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm	$L_1 = 138$ Skalenteile
Na	$R_2 = 4{,}2$	$L_2 = 134$ „
K	$R_3 = 3{,}1$	$L_3 = 126$ „

berechnet sich $X_{1,2}$ zu 158 und $X_{1,3}$ zu 156 Skalenteilen, innerhalb der Genauigkeitsgrenze eine vorzügliche Übereinstimmung mit der Annahme, daß das Verhältnis der Kationenkonzentration in der äußersten Schicht zu der im Innern nach dem Lenardschen Satze sich einstellt.

Undissoziierte Moleküle, Oberflächenkonzentration

Für das undissoziierte Molekül ist nach den Erfahrungen über Wasseranlagerung an geladene und ungeladene Kerne zu schließen, daß es nicht größer als das Anion ist. Aus der Beweglichkeit des Anions $l_{18} = 86{,}9$ folgt nach der Lenardschen Wanderungsformel eine der Größe des H_4O_2-Moleküls naheliegende Größe. Da andererseits eine Häufung der empfind-

1) Diese am besten nach Hrn. Lenards Wanderungsformel zu ermittelnden Radien der wandernden Ionen sollten allein als Ionenradien bezeichnet werden. Sie sollten nicht verwechselt werden mit den z. B. in Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 123 genannten Radien aus optischen Messungen, die besser als Ionen-Kernradien bezeichnet werden können.

lichen Moleküle in der Oberfläche nicht beobachtet wurde, so darf auf eine Oberflächenkonzentration der undissoziierten Moleküle geschlossen werden, die der Volumenkonzentration nahezu gleich ist.

Gesamtstruktur der Oberfläche, Vergleich mit wasserfallelektrischen Messungen

Die Beschaffenheit der unter der eben betrachteten Molekülschicht gelegenen Schichten ist aus den Größen wasserfallelektrischer Träger zu erschließen. Hr. Busse[1]) hat bei seinen Untersuchungen über Wasser und Kochsalzlösungen auch die aus Kaliumferrocyanidlösungen verschiedener Konzentration mit einer Strahlfallanordnung erhaltenen Träger untersucht und fand aus den Größen der $+$- und $-$-Träger eine Doppelschicht von $160—250 \cdot 10^{-8}$ cm Dicke, je nach der Konzentration der Lösungen. Die Kaliumionen reichen bis etwa $70 \cdot 10^{-8}$ cm in die Oberfläche hinauf, während die Anionen tiefer unten sich befinden. Letztere Tatsache beweist auch, daß die Anionen an der lichtelektrischen Wirkung nicht beteiligt sein können. Hr. Busse untersuchte auch mittels Flammenreaktion die chemische Natur der Träger, die sich an seinem Kondensator niederschlugen. Aus der Tatsache, daß bei Trägern aus Kochsalzlösung kleine negativ geladene natriumhaltige Träger auftreten, schließt Hr. Busse auf undissoziierte Moleküle, die einen wesentlichen Bestandteil der äußersten Molekülschicht ausmachen, in völligem Einklang mit vorliegender Untersuchung.

Zur Kritik der Arbeit des Hrn. Poole

Nach Hrn. Pooles Messungen scheint es, als könnte der stärkere Anstieg der Wirkung mit wachsender Konzentration nicht allein durch Wirkung am undissoziierten Molekül erklärt werden. Dieser Widerspruch mit den oben auseinandergesetzten Ergebnissen vorliegender Arbeit möge durch die starken Schwankungen der Messungswerte, die Hr. Poole selbst erwähnt, erklärt werden. Diese Schwankungen verdeckten die jetzt genau untersuchte Ermüdung völlig. Die nach genauer Kenntnis der Ermüdungserscheinung mit allen Vorsichtsmaßregeln gewon-

1) W. Busse, Diss. Heidelberg. Mai 1924; auch Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

nenen oben wiedergegebenen Kurven scheinen genügend sichere Grundlagen zur Widerlegung der Schlüsse Hrn. Pooles zu bilden, und die lichtelektrische Empfindlichkeit der undissoziierten Moleküle zu beweisen.

Einfluß gelöster flüchtiger Stoffe auf die lichtelektrische Empfindlichkeit

Die an sich als unwirksam erkannten flüchtigen gelösten Stoffe konnten möglicherweise die Oberfläche einer Ferrocyanidlösung verändern. da sie beim Verdampfen sicher in der äußersten Molekülschicht auftreten. Zusatz von Äther und Ammoniaklösung zu Blutlaugensalzlösungen bewirkte eine starke Verminderung der lichtelektrischen Wirkung. Ein Teil dieser Verminderung konnte sofort als Lichtabsorptionswirkung des gasförmigen Äthers bzw. Ammoniaks erkannt werden. Das Gefäß (Fig. 1) wurde nun mit einer durchbohrten Glasplatte verschlossen, darauf stand eine oben dicht an die Lampe anschließende, unten mit Flußspatfenster versehene Gaskammer. Äther- und Ammoniakdampf in dieser Kammer absorbierte alles wirksame Licht. Das Überfließgerät wurde ferner mit Blutlaugensalzlösung mit Ammoniakzusatz gefüllt. Wurde durch eine Öffnung in der Rückwand ein starker Luftstrom mit elektrischem Gebläse geschickt, so wurde die Wirkung einer gleich konzentrierten Lösung ohne Ammoniak erreicht.

Versuche mit Ammoniak ($Na_4Fe(CN)_6$)

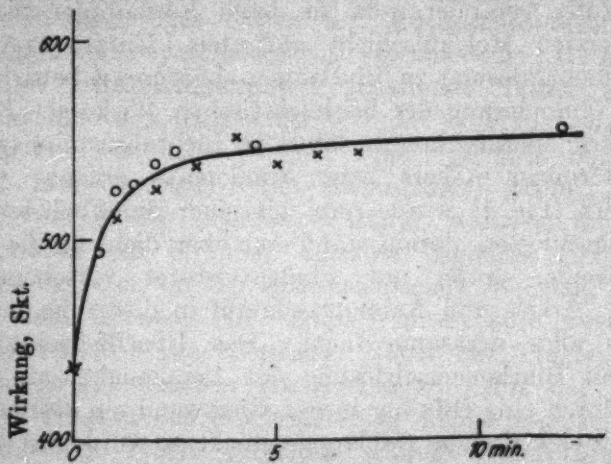
Gaskammer		Gebläse	
ohne Ammoniak	590 Skt.	ohne Ammoniak	650 Skt.
mit Ammoniakzusatz	32 „	mit Ammoniak, nicht geblasen	350 „
ohne Ammoniak, Gaskammer vol NH_3	26 „	mit Ammoniak, geblasen	650 „

Die geringere Ammoniakwirkung bei den Gebläseversuchen ist durch die offene Hülle des Überfließgerätes zu erklären.

Im Einklang mit der Tatsache, daß verdampfbare Moleküle durch kleinen Querschnitt ausgezeichnet sind, können also die zugesetzten Stoffe die lichtelektrische Wirkung nicht hindern trotz dem erwiesenen starken Absorptionsvermögen für Ultraviolett.

Untersuchung fester Salze

Unsere Messungen an Salzlösungen wurden durch lichtelektrische Untersuchung einer Anzahl fester Salze ergänzt. Das Gerät Fig. 1 wurde dazu etwas verändert. An Stelle des Glasarms mit Schale wurde eine Platte angebracht. Dünne Salzschichten von sehr gleichmäßiger Beschaffenheit wurden durch Schleifen von Salzstücken auf Stücken Glaspapier aufgebracht. Falsches Licht wurde, wie immer, durch Blenden vermieden. Diese Papierstückchen mit Salzschicht wurden der



Kaliumbromid fest, Anstieg der lichtelektr. Empfindlichkeit mit der Zeit.
Fig. 11

Reihe nach auf die Platte gegeben und mit der Lampe mit Flußspatfenster belichtet. Das Netz hatte 60 Volt Spannung. Es wurde die Zeit bestimmt, die der Faden des Einfadenelektrometers mit Trockensäule brauchte, um eine gewisse Zahl Skalenteile zu durchwandern. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Meßergebnisse.

Stoff	Empfindlichkeit (Mittelwert, umgerechnet in Sk./sec.)
$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	1000 (Bezugswert)
$Na_4Fe(CN)_6 10H_2O$	450
KJ	410
KBr	240
$FeSO_4$	40
$Na_2Cr_2O_7$	30
$NaClO_3$	18
$CuSO_4$	10

Ersatz der Glaspapierstückchen durch Schmirgelleinwand und eine feine Feile brachte keine Änderung der Empfindlichkeit. Das Kaliumferrocyanid ist nach diesen Messungen allen anderen Salzen an Empfindlichkeit überlegen. Die größere Kristallwassermenge erklärt wohl die geringere Wirkung am Natriumferrocyanid. Besonders fallen die Halogenide auf, die in Lösung unwirksam befunden wurden, woraus mit einiger Sicherheit der Schluß gezogen werden kann, daß die Lösungen der Bromide und Jodide den wirksamen Stoff nicht in der Oberfläche enthalten. Beim Kaliumbromid wurde zudem ein Wachsen der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit der Zeit gefunden (vgl. Fig. 11, die aus zwei Messungsreihen gezeichnet ist). Dieses Wachsen deutet auf eine oberflächliche Zersetzung des Salzes im ultravioletten Licht hin. Die starke Wirksamkeit der Ferrocyanide ist im Einklang mit dem oben angeführten Ergebnis, daß die undissoziierten Moleküle den wirksamen Bestandteil der Lösung bilden.

Zusammenfassung

1. Freie Flüssigkeitsoberflächen wurden auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit im Ultraviolett untersucht, wobei durch geeignete Anordnungen ein Vordringen bis ins Flußspat-Ultraviolett erreicht wurde.

2. Ein Teil der untersuchten Flüssigkeiten war nur durch Bildung fester Oberflächen wirksam (Wasser, Formalin); viele wäßrige Lösungen erwiesen sich als gänzlich unwirksam.

3. Ohne feste Oberfäche zeigten sich nur Lösungen der Ferrocyanide wirksam.

4. Die zeitliche Änderung der lichtelektrischen Wirkung der Ferrocyanide wurde eingehend untersucht und ihr Einfluß durch Benützung eines Gerätes beseitigt, das die Oberfläche während der Messung zu erneuern gestattet.

5. Als Ursache der lichtelektrischen Ermüdung der Ferrocyanide wurde eine kolloid gelöste Beimengung erkannt.

6. Die Abhängigkeit der lichtelektrischen Wirkungen der Ferrocyanide von Li, Na, K von der Konzentration wurde gemessen.

7. Es fanden sich quantitative Beziehungen zwischen dem Gehalt der Ferrocyanidlösungen an undissoziierten Molekülen

und lichtelektrischer Wirkung und für den Einfluß der Ionen Li, K, Na auf diese.

8. Aus den gefundenen Ergebnissen konnten Schlüsse gezogen werden auf die Beschaffenheit der Oberfläche wäßriger Ferrocyanidlösungen. Es zeigte sich, daß auch in der äußersten Molekülschicht der Oberfläche das Vorhandensein undissoziierter Moleküle anzunehmen ist.

9. Die lichtelektrische Wirkung an festen Salzen wurde gemessen, und auch hierbei erwiesen sich die Ferrocyanide als besonders stark wirksam. Da auch viele anderen Salze wirksam waren, die in Lösung keine Wirkung zeigten, ist die Oberflächenschicht dieser Lösungen als ärmer an den undissoziierten Molekülen anzusehen als das Innere. Nach den Vorstellungen über die Molekularkräfte an den komplexen Molekülen scheinen demnach die Lösungsmoleküle der Ferrocyanide weniger komplex als die der anderen Salze.

Die filtrierbaren kolloiden Partikel, welche bei den Ferrocyaniden nachgewiesen wurden, gehen auch an die äußerste Oberfläche, erfahren also keine besonders großen Molekularkräfte.

Die vorliegende Arbeit wurde im Radiologischen Institut in Heidelberg ausgeführt. Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Ratschläge und stete fördernde Anteilnahme möchte der Verfasser seinem verehrten Lehrer, Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard, auch an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso schuldet der Verfasser Hrn. Privatdozenten Dr. R. Tomaschek für guten Rat und Hilfe großen Dank.

(Eingegangen 17. April 1926)

2. *Spektralphotometrische Untersuchung der sichtbaren Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und Helium;*

von Carl Heinrich

(Auszug aus der Berliner Dissertation)

§ 1. Überblick über die Untersuchungen

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die am hiesigen physikalischen Institut der Technischen Hochschule über die Strahlung der positiven Säule des Neons und Heliums gemacht wurden[1]), unternahm ich es, das negative Glimmlicht in diesen beiden Gasen spektralphotometrisch zu studieren. Ich habe in meiner Dissertation[2]) über diese Untersuchungen berichtet und beschränke mich daher hier auf eine gekürzte Wiedergabe unter Hervorhebung der Ergebnisse.

Bei den Untersuchungen verfolgte ich im wesentlichen das Ziel, die spektrale Energieverteilung für die Strahlung des negativen Glimmlichts in Neon und in Helium bei Gleichstromentladung zu bestimmen und weiter zu sehen, wie sich die Intensität der einzelnen Linien mit der Stromstärke bzw. Stromdichte und der zugeführten elektrischen Energie ändert[3]); aus der spektralen Energieverteilung wird die spektrale Helligkeitsverteilung ermittelt.

---

1) K. Kolb, „Über die Abhängigkeit der optischen Strahlung des Heliums von Stromstärke, Stromart, Druck und Röhrenweite". (Handschr. Diss. Berlin 1925); E. Rockel, „Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes $(E/A)_{\lambda,T}$ = const für elektrisch angeregte Gase". (Diss. Berlin 1926).

2) C. Heinrich, „Spektralphotometrische Untersuchungen an einer Acetylenflamme und an dem negativen Glimmlicht in Neon und Helium". (Handschr. Diss. Berlin 1926).

3) Eine Zusammenstellung der Probleme, die allgemein photometrischen Messungen an Linienspektren zugrunde liegen, enthält meine Dissertation. — Vgl. z. B. auch: Konen, „Das Leuchten der Gase und Dämpfe", Vieweg, 1913.

§ 2. Prinzipielles über die angewandte Methode und die experimentell zu ermittelnden Größen

Die bei den Messungen benutzte Methode ist die der Spektralphotometrie von Kurlbaum und Günther-Schulze.[1] Unter Anwendung zweier Linsen bildet man den zu untersuchenden Strahler X und den am schwarzen Körper geeichten Vergleichsstrahler V auf dem Spalt eines Spektrometers in natürlicher Größe ab. Den durch den Vergleichsstrahler fließenden Strom (I) verändert man so lange, bis in dem zu untersuchenden schmalen Spektralbezirk (λ) die Spektren von X und V gleich hell erscheinen. Aus der Eichkurve von V für die Wellenlänge λ (Isochromate mit I als Abszisse und der absoluten Temperatur T als Ordinate) entnimmt man die zu I gehörige „schwarze[2]) Temperatur" T, die zusammen mit λ in die Wiensche Gleichung für die sichtbare Strahlung des schwarzen Körpers eingesetzt, die Emission von X an der Wellenlänge λ ergibt, falls X ein Strahler mit kontinuierlichem Spektrum ist. Photometriert man dagegen anschließend an das kontinuierliche Spektrum des Vergleichsstrahlers eine vom Strahler X ausgesandte Spektrallinie, die durch die Wellenlänge λ ihres „Schwerpunktes" und ihre „Breite" $\Delta\lambda$ charakterisiert sein möge, so hängt die für diese Linie ermittelte schwarze Temperatur T von der Spaltbreite b ab[3]), so daß man deutlicher für T das Zeichen T_b benutzt. In einer besonderen Veröffentlichung[4]) habe ich gezeigt, welche Schlüsse man aus der für die Spektrallinie (λ, $\Delta\lambda$) bei der Spaltbreite b ermittelten schwarzen Temperatur T_b hinsichtlich der vom Strahler X an dieser Linie ausgesandten Energie ziehen kann. Bezeichnet $E(X)_\lambda$ die Emission von X für die diskrete Wellenlänge λ und $E_s(T_b, \lambda)$ den Wert, den man aus der Wienschen Gleichung durch Einsetzen der Zahlenwerte von T_b und λ erhält, also

$$E_s(T_b, \lambda) = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_b}} \tag{1}$$

1) F. Kurlbaum und A. Günther-Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. 5. S. 428. 1903.

2) L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10. S. 225. 1903.

3) F. Patzelt, Zeitschr. f. techn. Phys. 4. S. 66. 1923.

4) C. Heinrich, Zeitschr. f. Phys. 36. S. 782. 1926 oder auch die Diss.

so ist die an der Linie $(\lambda, \Delta\lambda)$ ausgesandte Energie durch die Beziehung gegeben:

$$\int E(X)_\lambda \cdot d\lambda = \beta(b)_\lambda \cdot E_s(T_b, \lambda) \tag{2}$$

wo das linke Integral über die „Breite" der Linie zu erstrecken ist. Der Faktor $\beta(b)_\lambda$, der Dispersionsfaktor des benutzten Prismensystems, ist durch die Differenz derjenigen diskreten Wellenlängen λ_1 und λ_2 bestimmt, die bei unendlich schmalem Spalt an den Stellen des Spektrums liegen, an denen man bei dem benutzten endlich breiten Spalt die linke bzw. rechte Kante des Spaltbildes der Linie λ sieht. (Vgl. § 6).

Den Rechnungen liegen folgende Werte für die Konstanten der Wienschen Gleichung zugrunde.[1]) $c_1 = 3{,}68$ [erg · sec^{-1} · cm^2]; $c_2 = 1{,}45$ [cm · grad], λ in [cm]. Mißt man $\beta(b)_\lambda$ ebenfalls in [cm], so ist die *Dimension von* $\int E(X)_\lambda \cdot d\lambda$ *gleich* [*erg · sec*$^{-2}$ · *cm*$^{-2}$]. Der Ausdruck gibt dann die Energie an, die von einem Quadratzentimeter des untersuchten Strahlers in der Zeiteinheit an unpolarisiertem Licht der Linie $(\lambda, \Delta\lambda)$ einseitig in den räumlichen Winkel π (Halbkugel) hineingestrahlt wird.

§ 3. Die Bestimmung der Helligkeitsverteilung aus der Energieverteilung

Neben der Energieverteilung interessiert die Anordnung der Linien auf Grund der Stärke der Lichtempfindung, die die Strahlung der verschiedenen Wellenlängen auf unser Auge ausübt, die Helligkeitsverteilung.[2])

Bezeichnet F_λ den der Energie $\int E(X)_\lambda \cdot d\lambda$ (erstreckt über die „Breite") entsprechenden Helligkeitswert, den sog. „Energie-Lichtstrom" oder den „energetisch-physiologischen Lichtstrom"[3]), so ist:

$$F_\lambda = \int \varepsilon_\lambda \cdot E(X)_\lambda \cdot d\lambda \text{ (erstreckt über die „Breite" der Linie)} \tag{3}$$

---

1) O. Lummer, „Grundlagen, Ziele und Grenzen der Leuchttechnik, Berlin 1918. S. 114ff.

2) O. Lummer, Leuchttechnik, S. 59f.

3) A. Berliner und K. Scheel, Phys. Handwörterbuch, Berlin 1924, die entsprechenden Abschnitte.

wo ε_λ, die „Augenempfindlichkeit", von dem betrachteten Spektralbezirk abhängt. Untersuchungen über den Zusammenhang von Wellenlänge und Augenempfindlichkeit sind mehrfach gemacht worden.[1]) Den Berechnungen in dieser Arbeit liegen die „korrigierten" Werte von H. Bender[1]) zugrunde. Gl. 3 mit Gl. 2 vereinigt führt zu der Beziehung:

$$F_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot \beta(b)_\lambda \cdot E_e(T_b, \lambda) \tag{4}$$

da ε_λ in dem Wellenlängenbereich der Linienbreite als konstant anzusehen ist. Von dieser von jedem Apparateinfluß unabhängigen Helligkeitsverteilung ist diejenige zu unterscheiden, die sich dem Auge bei Betrachtung eines Linienspektrums im Gesichtsfeld eines Spektrometers darbietet. Hierbei ist vor allem zu bedenken, daß Linien mit gleichem F_λ nur dann gleich hell erscheinen werden, falls die scheinbare Breite des von jeder Linie beleuchteten Spaltbildes stets den gleichen Wert hat. Dies ist dann der Fall, wenn der Prismensatz für jede der Linien im Minimum der Ablenkung steht, eine Bedingung, die allerdings bei dem von mir benutzten geradsichtigen Spektrometer gleichzeitig für die im Sichtbaren liegenden Linien erfüllt war (vgl. § 4). Zufällig fand ich eine Notiz[2]), über eine französische Arbeit[3]), in der ähnliche Überlegungen zur „Spektrophotometrischen Definition der Fluorescenzfarbe" benutzt werden.

§ 4. Die Entladungsgefäße. („Glimmlampen")

Um das negative Glimmlicht unabhängig von der im allgemeinen Fall der Gasentladung[4]) vorhandenen positiven Säule untersuchen zu können, gestaltete ich die von mir benutzten Entladungsgefäße nach Art der „Glimmlampen" aus, in denen sich die Anode im Gebiet des Faradayschen Dunkelraumes oder gar dicht an der Grenze des negativen Glimmlichts be-

1) H. E. Ives, Phys. Rev. 35. S. 401. 1913; oder: E. T. Z. 1916. S. 144; H. Bender, Ann. d. Phys. 45. S. 105. 1914; die „korrigierten" Werte daselbst auf S. 114.

2) Chem. Zentralbl. Jahrg. 1924. Bd. II. Heft 7. S. 916.

3) H. George und E. Bayle, C. R. 178. S. 1859. 1924.

4) Handb. d. Radiologie (E. Marx), Bd. 3. S. 170.

findet, so daß die positive Säule nicht zur Ausbildung gelangt.[1]) Als Elektrodenmaterial verwandte ich das bei der Glimmlampenherstellung übliche Elektrolyteisen. Über die Vorbehandlung der Bleche und die Füllung der Lampen mit Edelgas vgl. die Dissertation.

Die folgenden Messungen beziehen sich im wesentlichen auf zwei solcher zu den Untersuchungen ausgewählter Lampen, die in Anlehnung an die Dissertation mit „Glimmlampe 3" (Neon) und „Glimmlampe II" (Helium) bezeichnet werden mögen.

„Glimmlampe 3" (Neon). Kugelförmige Glasglocke von 100 mm Durchmesser.

Elektroden: 2 gleich große rechteckige Bleche aus Elektrolyteisen (32·9·0,3 mm³) parallel zueinander im Abstande von 5 mm angeordnet. — Flächeninhalt der freien Oberfläche je einer Elektrode nebst Drahtstütze: 609 mm².

Gasfüllung: Neon–Heliumgemisch „spektralrein". (Griesheim-Elektron[2]) 78 Proz. Neon, 22 Proz. Helium.

Druck: 28 mm Quecksilbers. bei 18° C.

„Glimmlampe II" (Helium). Zylindrisches Gefäß mit angesetzten Hälsen; innerer Durchmesser 52 mm.

Kathode: Kreisförmiges Blech (Elektrolyteisen) vom Durchmesser 50 mm; freie Oberfläche der Kathode: 4000 mm².

Anode: im Abstand von 20 mm parallel zur Kathode. Anode von kleinerem Flächeninhalt als die Kathode.

Gasfüllung: Nahezu spektralreines Helium.[2])

Druck: 7,2 mm Quecksilbers. bei 18° C.

§ 5. Verhalten der Glimmlampen bei Stromdurchgang

Die Schaltung der Glimmlampen (-Potentiometerschaltung im Bereich 220—440 Volt; außerdem veränderlicher Widerstand im Stromkreis) richtete ich so ein, daß ich den Strom in

1) F. Schröter, E. T. Z. 40. S. 186. 1919. Zeitschr. f. Beleuchtungswesen 26. S. 41. 63. 1920; O. Schaller, Zeitschr. f. Elektrochem. 24. S. 131. 1918.

2) Der Firma Griesheim-Elektron habe ich zu danken für kostenfreie Überlassung von Neon-Helium und ebenso der „Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung", insbesondere den Herren Dr. Ewest und Dr. Born, für das Helium. Mein besonderer Dank für materielle Unterstützung gebührt der Firma Pintsch, insbesondere Hrn. Dr. Brandt.

einem weiten Bereich in beliebig kleinen Stufen verändern konnte, ohne die Lampen löschen zu müssen, was mit Rücksicht auf das Verhalten der Glimmlampen bei jeder neuen Zündung von Bedeutung war. Vor den Lampen blieb stets ein „Sicherheitswiderstand“ [1]) von einigen Tausend Ohm.

Die Erscheinungen, die ich bei Einleiten der Entladung in einer Glimmlampe beobachtete, stimmen mit den schon mehrfach gemachten Feststellungen überein.[2]) — Bei Aufnahme der Charakteristiken („I-V-Kurven“) der Lampen bestimmte ich stets den steigenden $\{V''(I)\}$ als auch den fallenden Teil $\{V'(I)\}$ derselben. Die sämtlichen „I-V-Kurven“ zeigen eine Hysteresis, wie sie Rüttenauer[3]) auch beobachtete; doch fand ich, wovon letzterer nicht berichtet, positive (V'' größer als V') und negative Hysteresis innerhalb einer und derselben Charakteristik, wobei dann der negative Teil durchweg im Gebiete der höheren Stromstärken lag. Bezeichnet $V(I)$ das Mittel aus $V'(I)$ und $V''(I)$, so zeigten die Messungen, daß der Quotient aus $\bar{V}(I_2)$ und $\bar{V}(I_1)$ im Gebiete der untersuchten Ströme I unabhängig von den Schwankungen von $V'(I)$ und $V''(I)$ war. Z. B. ergab sich für die Heliumlampe aus einer größeren Zahl von zeitlich auseinanderliegenden „I-V-Kurven“ bis auf 3 Proz. genau: $\{\bar{V}(60\text{ mA}) : V(40\text{ mA})\} = 1{,}14$.

§ 6. Zusammenstellung von den beobachteten Linien und den Werten $\beta(b)_\lambda$ und s_λ

Die Wellenlänge ergab sich aus der genau bestimmten Dispersionskurve des Prismensatzes und aus Wellenlängentabellen[4]), die ich ergänzend benutzte. — Bezeichnet s_1 bzw. s_2 die Stellung des Spektrometerfernrohres, falls die linke bzw. rechte Kante des Spaltbildes der Linie λ durch die Fadenkreuzmitte geht, und λ_1 bzw. λ_2 die zu s_1 bzw. s_2 auf Grund

1) F. Schröter, E. T. Z. 40. S. 186. 1919. Zeitschr. f. Beleuchtungswesen 26. S. 41. 53. 1920.

2) Vgl. d. Dissert. — Außerdem: Handb. d. Radiolg. (E. Marx) Bd. I, S. 377f.; Pearson and Anson, Proc. Phys. Soc. London: Vol. 24. Part. 5. 1922.

3) A. Rüttenauer, Zeitschr. f. Phys. 15. S. 8. 1923; 19. S. 124. 1923; H. Kneser, Ann. d. Phys. 72. S. 519. 1923.

4) H. Kayser, Handb. d. Spektroskop. Bd. 6, 1912; Paschen und Götze, „Seriengesetze der Linienspektren“ Berlin 1922.

der Dispersionskurve gehörigen diskreten Wellenlängen, so ist $\beta(b)_\lambda$:

$$\beta(b)_\lambda = |\lambda_1 - \lambda_2| \tag{5}$$

Die Differenz $|s_1 - s_2|$ ist von der Wellenlänge bei konstanter Spaltbreite nur dann unabhängig, falls der Prismensatz jedesmal auf das Minimum der Ablenkung eingestellt ist.[1]) Bei dem von mir benutzten geradsichtigen Spektrometer war diese Differenz im Gebiet der acht Heliumlinien bei einer erreichbaren Genauigkeit von etwa 4 Proz. konstant (Spaltbreite 0,12 mm). — Bei der Wahl der Spaltbreite muß man darauf achten, daß das durch die Grenzwellenlängen λ_1 und λ_2 gekennzeichnete Gebiet $\beta(b)_\lambda$ so klein bleibt, daß stets nur die gerade zu untersuchende Linie in den Bezirk λ_1 bis λ_2 fällt. Im vorliegenden Fall war diese Bedingung für Spaltbreiten $b \leqq 0{,}12$ mm erfüllt; eine Trennung von Linien mit weniger als 2—3 Å.-E. Differenz war nicht möglich.

Im Spektrum des negativen Glimmlichts im Neon–Heliumgemisch waren mit merklicher Intensität fast nur die Linien der Hauptserien des Neons mit einer Wellenlänge $\lambda \leqq 6717$ Å.-E. zu sehen. Von den Linien der Nebenserien war nur eine (5764 Å.-E.) ausreichend hell für die photometrische Untersuchung. Alle sonst feststellbaren Linien des Neons wie des Heliums waren äußerst lichtschwach. Von Interesse scheint mir die Beobachtung, daß im negativen Glimmlicht keiner der hierauf untersuchten sechs Lampen (Druck: 8—30 mm) mit Neon–Heliumfüllung die Linie 6652 Å.-E. (3. H. S. mp_3) weder bei Gleichstrom- noch bei Wechselstromentladung selbst bei Abblendung aller benachbarter Linien auch nur andeutungsweise zu sehen war. Dagegen trat diese Linie mit merklicher Intensität im Spektrum der positiven Säule eines mit demselben Neon–Heliumgemisch gefüllten Geißlerrohres (Druck: 8 mm) bei Gleichstrom-[2]) und Wechselstromentladung auf. Im Handbuch von Kayser (Bd. 6, S. 163) findet sich diese Linie nur in der Zusammenstellung, die Watson vom Spektrum der positiven Säule des Neons gibt, nicht aber in derjenigen von

1) H. Kayser, Handb. d. Spektr. Bd. 1. S. 563, 1. Aufl.).

2) Benutzt wurden Geißlerröhren mit Kaliumkathode; vgl. die Arbeit von K. Kolb, Handschr. Diss., Berlin 1925.

Baly sowie Liveing und Dewar. — Im Spektrum des negativen Glimmlichts der Heliumlampe waren die in folgender Tabelle angeführten Linien sichtbar.

Tabelle 1 enthält neben einer Zusammenstellung der photometrierten Linien die Werte von $\beta(b)_\lambda$ für die Spaltbreite $b = 0{,}12$ mm und von ε_λ [1]), wobei der Höchstwert von ε_λ gleich Eins gesetzt ist (vgl. § 3).

Tabelle 1

Serie	λ in Å.-E.	$\varepsilon_\lambda \cdot 10^3$	$\beta(b)_\lambda$ Å.-E.	Serie	λ in Å.-E.	$\varepsilon_\lambda \cdot 10^3$	$\beta(b)_\lambda$ Å.-E.
	Neon						
1. Hs.	5853	80,0	10,4	7. Hs.	6533	10,5	15,3
	5401	97,3	7,9		6383	21,0	14,2
					6217	35,0	13,1
2. Hs.	6599	6,8	16,9	8. Hs.	6507	12,0	15,2
	6164	41,6	12,7		6334	25,0	14,1
	6030	59,0	11,7	9. Hs.	6402	19,0	14,9
	5882	76,4	10,5	1. Ns.	5764	89,6	9,8
3. Hs.	6074	53,0	11,9		Helium		
4. Hs.	6678	4,4	17,5	Hs.	5016	51,0	5,7
	6096	50,5	12,1	I. Ns. einfach	6678	4,4	17,5
	5945	69,5	11,3		4922	39,0	5,0
5. Hs.	6717	3,4	18,2	II. Ns. einfach	5048	54,5	5,8
	6267	30,7	13,3				
	5976	66,0	11,4	I. Ns. Dublett	5876	76,5	10,5
					4472	11,7	3,3
5. Hs.	6305	27,0	13,9	II. Ns. Dublett	7066	—	19,0
	6143	44,8	12,4		4713	22,8	4,5

§ 7. Die photometrische Messung.

Zur Photometrie im Linienspektrum erwies sich eine kleine Kohlefadenlampe (4 Volt Betriebsspannung) dem Nernstbrenner als Vergleichsstrahler (vgl. § 2) überlegen. Denn einerseits ist die Kohlefadelampe im Gegensatz zum Nernstbrenner [2]) ein grauer Strahler [3]) (vgl. Dissert.), braucht also nur für eine Farbe genau geeicht zu werden, und andererseits ändert sich erfahrungsgemäß die Eichung einer Kohlefadenlampe durch

1) H. Bender, a. a. O.

2) Vgl. die Kurven in der Arbeit von F. Kurlbaum und A. Günther-Schulze, Verh. d. D. Phys. Ges. 5. S. 428. 1903.

3) L. Holborn und F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10. S. 225. 1903; O. Lummer, „Verflüssigung der Kohle". Braunschweig 1914. S. 99; Senftleben und Benedict, Ann. d. Phys. 54. S. 65. 1917.

häufige schwankende Belastung kaum, wie sie sich bei der Photometrie der sehr verschieden energiereichen Linien eines Spektrums ergibt, während beim Nernstbrenner eine wiederholte Änderung der Belastung eher von ungünstigem Einfluß sein kann. — Der Bügel der Kohlefadenlampe wurde scharf auf dem Kathodenblech abgebildet, das bei der Neonlampe senkrecht zur optischen Achse stand, und bei der Heliumlampe in der Vertikalebene um 45° gegen die Achse geneigt war. Es gelangte dann ins Spektrometer Licht aus einem kleinen Volumenteil v der endlich dicken Glimmschicht, dessen Größe von der Aperturblende des Aufbaues abhing. — (Über die Wahl der Spaltbreite, vgl. § 6). — Die unten mitgeteilten Ergebnisse sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von photometrischen Meßreihen.

§ 8. Die bei der Deutung der Messungen zu beachtenden Gesichtspunkte

Bei der Deutung der Messungen über die Abhängigkeit der ausgestrahlten Energie von der Stromstärke hat man zu berücksichtigen, daß die Größe $\int E(X)_\lambda d\lambda$ abhängt[1]) (vgl. § 2 und Gl. 2):

1. Von der Emission eines jeden einzelnen im Volumenteil v (vgl. § 7) enthaltenen leuchtenden Zentrums und also auch der Zahl der insgesamt dort angeregten Atome.

2. Von der „Linienbreite" und der „Intensitätsverteilung" innerhalb der Linie.[2])

3. Im allgemeinen von der Absorption im leuchtenden Gasraum, die allerdings hier bei der geringen Dicke der Glimmschicht in Richtung der optischen Achse (vgl. § 7) kaum von Einfluß sein wird.

Da die unter 1—3 genannten Größen ihrerseits möglicherweise vom Druck abhängen, dieser aber beim Stromdurchgang zunimmt, so mag sich im Endergebnis auch ein Druckeinfluß widerspiegeln. — Zum Schluß sei mit Rücksicht auf atomphysikalische Schlüsse auf eine Bemerkung von J. Franck[3])

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. S. 177. 1889; H. Kayser, Ztschr. f. wiss. Photogr. 8. S. 151. 1910.

2) C. Heinrich, Ztschr. f. Phys. 36. S. 782. 1926 oder d. Diss.

3) J. Franck, Ztschr. f. Phys. 1. S. 2. 1920.

hingewiesen, nach der die Intensitätsverteilung der ausgesandten Serienlinien bei Gasentladungen nichts über das Auswahlprinzip der Grobstruktur der Serie, sowie über die Druckabhängigkeit ergibt, sondern allein ein Bild ergibt von der Geschwindigkeitsverteilung der die Lichtemission anregenden Elektronen und von deren Druckabhängigkeit.

§ 9. Die „I-E_s-Kurven"; die Größen $E(k)_{\lambda, I}$, $A(I_2/I_1)_\lambda$

Das Ergebnis der Messungen unter Veränderung der Glimmstromstärke I zeigen die „I-E_s-Kurven" (vgl. z. B. Fig. 1). Der diesen über die gesamte Messung mittelnden Kurven entnommene Energiewert, der zu einer bestimmten Stromstärke I und Wellenlänge λ gehört, heiße $E(k)_{\lambda, I}$. Der Quotient $\{E(k)_{\lambda, I_2} : E(k)_{\lambda, I_1}\}$ werde mit $A(I_2/I_1)_\lambda$ bezeichnet. Er ist ein Maß für den Anstieg der Intensität einer Linie mit dem Strome.

§ 10. Die gemeinsamen Ergebnisse der Messungen

Ergebnis 1. Die „I-E_s-Kurven" zeigen im Gegensatz zu den „I-V-Kurven" (vgl. § 5) keine Hysteresis, d. h. sie sind unabhängig davon, ob man die Stromstärke I in der Meßreihe von höheren oder von tieferen Werten her kommend eingestellt hatte.

Ergebnis 2. Eine jede „I-E_s-Kurve" läßt sich in ihrem Verlauf deutlich in zwei Teile zerlegen, von denen der eine dem Gebiet des normalen, der andere dem Gebiet des anomalen Kathodenfalls[1]) angehört. Fig. 1 gibt beispielsweise eine Messung an einer Heliumlinie (5856 Å.-E.) wieder, und Fig. 2 eine Messung an einer Neonlinie (5853 Å.-E.).

§ 11. Die Ergebnisse für das negative Glimmlicht in Helium

Vgl. §§ 4 und 7. — Druck: 7,2 mm; freie Oberfläche der Kathode: 40 cm² Kathode in der Vertikalebene um 45° gegen die optische Achse geneigt. — Die folgenden Messungen liegen durchweg im Gebiet der mit Glimmlicht völlig bedeckten Kathode. Sie werden durch die Figg. 3 und 4 und durch die

1) W. Hittorf, Ann. d. Phys. 20. S. 705. 1883; E. Warburg, Ann. d. Phys. 31. S. 545. 1887; Ann. d. Phys. 40. S. 1. 1890; N. Hehl, Phys. Ztschr. 3. S. 547. 1902; H. Seeliger, Jhrbch. d. Radioakt. 19. S. 222. 1922.

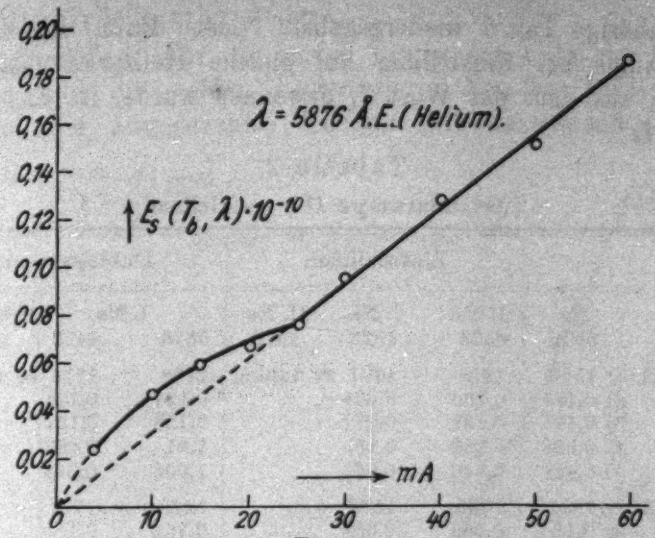


Fig. 1

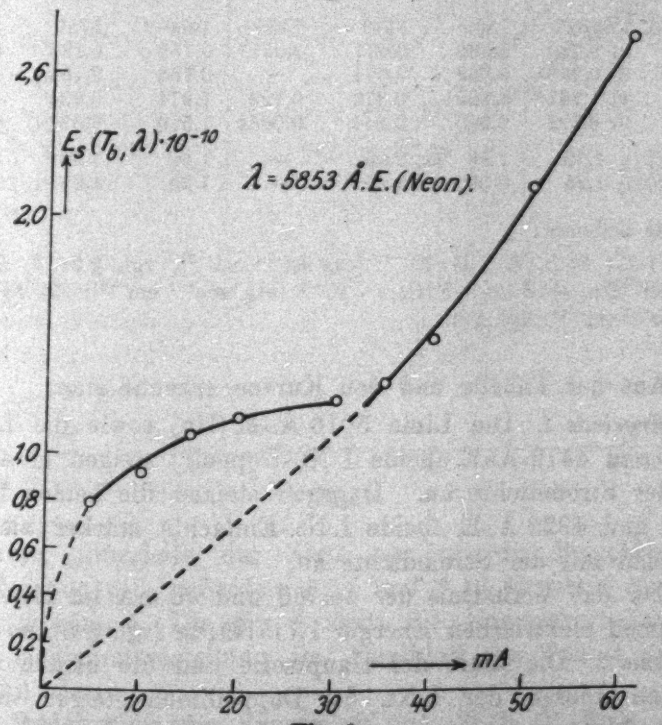


Fig. 2

(In beiden Fällen war schon von 20 mA ab die Kathode der jeweils untersuchten Lampe dem Augenschein nach mit Glimmlicht bedeckt. Bei 15 mA war die Kathode noch nicht völlig bedeckt.)

dazugehörige Tab. 2 wiedergegeben. (Der durch die Kohlefadenlampe bei Einstellung auf gleiche Helligkeit fließende Strom, aus dem der Wert T_b gewonnen wurde, ist nicht angeführt).

Tabelle 2

(„Glimmlampe II“). — Helium

		Einfachlinien			Dublettsystem		
	Hs.	I. Ns.	I. Ns.	II. Ns.	I. Ns.		II. Ns.
	5016	6678	4922	5048	5876	4472	4713
40 mA	1) 1590	1313	1497	zu dunkel	1408	1714	zu dunkel
	2) 0,144	0,182	0,036		0,127	0,124	
	3) 0,145	0,182	0,037		0,125	0,122	
	4) 0,826	3,183	0,185		1,31	0,403	
	5) 0,421	0,140	0,072		1,006	0,048	
50 mA	1) 1610	1389	1532	„	1423	1732	„
	2) 0,180	0,245	0,056	„	0,152	0,150	„
	3) 0,182	0,246	0,054	„	0,156	0,153	„
60 mA	1) 1627	1366	1551	1430	1440	1757	1541
	2) 0,220	0,338	0,071	0,021	0,188	0,186	0,0333
	3) 0,218	0,338	0,074	—	0,188	0,184	—
	4) 1,241	5,920	0,370	0,122	1,974	0,606	0,150
	5) 0,632	0,260	0,144	0,0664	1,510	0,072	0,034
$A\left(\frac{4}{5}\right)_\lambda$		1,86	2,00	—	1,50	1,50	—
$A\left(\frac{4}{6}\right)_\lambda$	1,25	1,35	1,45	—	1,25	1,25	—

Es bedeutet:

1) T_b; 2) $E_\lambda(T_b, \lambda) \cdot 10^{-10}$ [erg sec^{-1} cm^{-2}], vgl. § 2; 3) $E(k)_{\lambda, I}$ wie bei 2); 4) $\beta(b)_\lambda \cdot E(k)_{\lambda, I} \cdot 10^{-2}$ [erg sec^{-1} cm^{-2}]; 5) $F_\lambda \cdot 10^{-3}$ [erg sec^{-1} cm^{-2}], vgl. § 3.

Aus der Tabelle und den Kurven erkennt man:

Ergebnis 1. Die Linie 5016 Å.-E. (Hs.) sowie die Linien, 5876 und 4472 Å.-E. (beide I. Ns.-Doppell.) steigen geradlinig mit der Stromdichte an. Dagegen steigen die beiden Linien 6678 und 4922 Å.-E. (beide I. Ns.-Einfachl.) stärker als proportional mit der Stromdichte an.

Da das Verhältnis der bei 60 und 40 mA im Mittel zugeführten elektrischen Energie 1,71 betrug (vgl. § 5), so folgt: *Ergebnis 2.* Die Linie der Hauptserie und die beiden untersuchten Linien der I. Ns. der Doppellinien steigen weniger stark, dagegen steigen die beiden Linien der I. Ns. der Einfachlinien stärker als die zugeführte elektrische Energie an.

Die Tabelle zeigt weiter:

Ergebnis 3. Für die beiden Linien der I. Ns. der Doppellinien und die beiden Linien der I. Ns. der Einfachlinien nimmt die ausgestrahlte Energie mit zunehmender Glied-

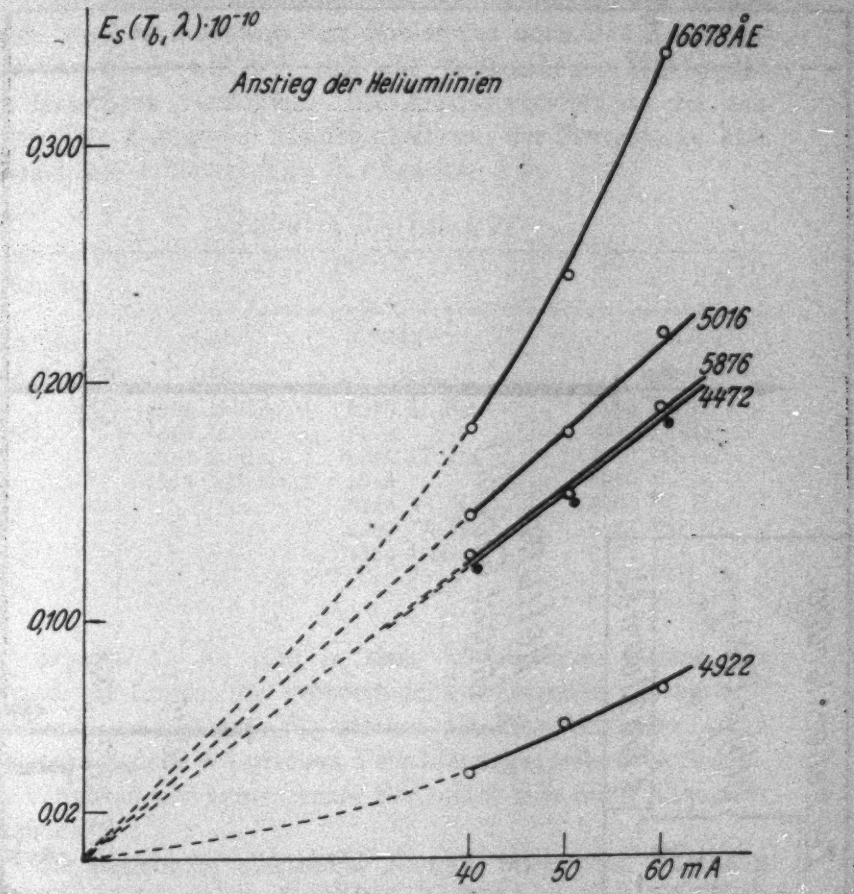


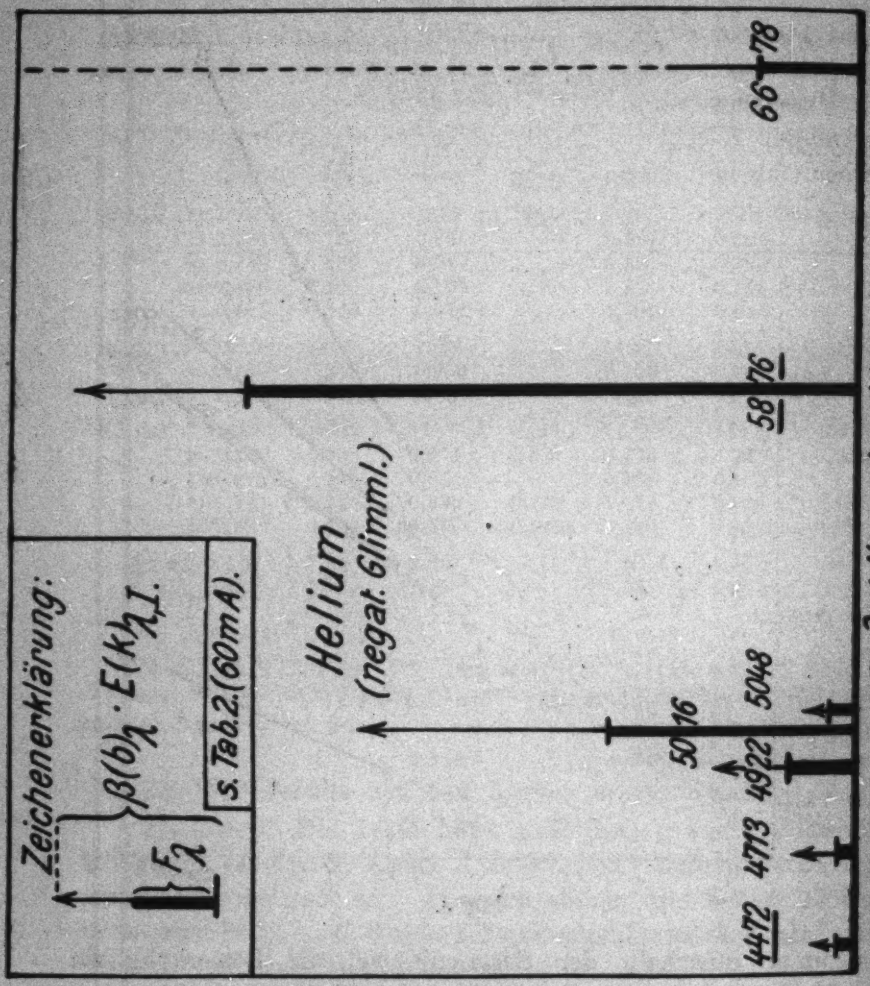
Fig. 3.

nummer innerhalb der Serie ab (vgl. die Bemerkung am Schluß von § 8, außerdem § 14 und § 12 Ergebnis 3.)

Ergebnis 4. Die Fig. 4 stellt die Energieverteilung und die Helligkeitsverteilung im Anschluß an Tab. 2 (vgl. bei 60 mA) dar.

Bildet man die Summe $\Sigma \beta(b)_\lambda \cdot E_s(T_b, \lambda)$ über die im Sichtbaren liegenden Linien, so erhält man ein Maß für die

insgesamt an sichtbarem Licht ausgezahlte Energie. Aus Tab. 2 folgt: $\Sigma \beta(b)_\lambda \cdot E(k)_{\lambda, I}$ betrug bei 60 mA $10{,}11 \cdot 10^3$, bei 40 mA $5{,}91 \cdot 10^3$ [erg sec^{-1} cm^{-2}] (vgl. § 2), der Quotient aus beiden Größen also 1,72. Da sich die Stromdichte dabei im Ver-



hältnis 1,5 : 1 die zugeführte elektrische Energie (vgl. § 5) im Verhältnis 1,71 änderte, so folgt:

Ergebnis 5. Die Gesamtausstrahlung an sichtbarem Licht wächst stärker als die Stromdichte, dagegen ebenso stark als die im Mittel zugeführte elektrische Energie an.

§ 12. Die Ergebnisse für das negative Glimmlicht in Neon

Vgl. §§ 4 und 7. — Neon–Heliumgemisch (78% Neon, 22% Helium), Druck: 28 mm. Freie Oberfläche der Kathode: 6,1 cm². Die Kathode stand senkrecht zur optischen Achse. —

Die folgenden Ergebnisse bei 40, 50 und 60 mA Glimmstrom gehören durchweg dem Gebiet des anomalen Kathodenfalls an, doch will ich auf eine vollkommene Wiedergabe der Messungen verzichten. Die Anstiegsverhältnisse der ausgestrahlten Energie in Abhängigkeit von der Stromstärke bzw. Stromdichte erläutert Tab. 3. (Beachte § 9).

Tabelle 3. (Vgl. § 9).

Gruppe	1	2	3
$A\left(\frac{40}{10}\right)_\lambda$	1,50	1,69	1,75
$A\left(\frac{50}{10}\right)_\lambda$	1,25	1,33	1,38
	6164 II. Hs.	6030 II. Hs.	5853 I. Hs.
	6599 II. Hs.	6678	5882 II. Hs.
	6267 V. Hs.	6096 IV. Hs.	6074 III. Hs.
	6217 VII. Hs.	5945	5976 V. Hs.
		6143 VI. Hs.	6305 VI. Hs.
		6402 IX. Hs.	6533 VII. Hs.
		5764 I. Ns.	6383 VII. Hs.
			6507 VIII. Hs.
			6384 VIII. Hs.

Ergebnis 1. Es gibt in dem untersuchten Gebiet der Stromdichte Linien, die proportional mit derselben („Gruppe 1" in Tab. 3), und solche, die stärker als diese ansteigen. Ein etwa formal dem Wienschen Verschiebungsgesetz entsprechendes Verhalten der Linien einer Serie läßt sich nicht allgemein erkennen [1]):

Die zugeführte elektrische Energie stieg beim Übergang von 40 auf 60 mA im Verhältnis 1 : 1,81, so daß ein Blick auf Tab. 3 zu dem Ergebnis führt:

Ergebnis 2. Die Linien der mit „3" bezeichneten Gruppe steigen nahezu proportional mit der Wattzahl, die andern dagegen weniger stark an.

Ergebnis 3. Tab. 4 enthält für 40 und 60 mA die aus den Messungen folgenden Werte von $\beta(b)_\lambda \cdot E(k)_{\lambda, I}$ und F_λ. An-

1) Vgl. die Bemerkung unter 3) auf S. 349.

schließend hieran ließe sich ein Bild von der Energie- und Helligkeitsverteilung (der Fig. 4 entsprechend) zeichnen.

Man sieht, daß innerhalb einer Serie nicht durchgängig die Intensität der Linien mit zunehmender Gliednummer, d. h. abnehmender Wellenlänge, abnimmt, wie es für den Elementarprozeß die Bohrsche Atomtheorie verlangt. (Vgl. § 8 den Schluß; und § 14).[1])

Tabelle 4

(„Glimmlampe 3“). Neon

	I. Hs. 5853	II. Hs. 6599	6164	6030	5882	III. Hs. 6074	IV. Hs. 6678	6096	5945
40 mA	4) 15,6	3,52	2,02	0,714	1,511	2,48	6,30	3,941	2,72
	5) 12,5	0,240	0,840	0,421	1,155	1,31	0,277	1,990	1,890
0 mA	4) 27,3	5,27	3,04	1,193	2,690	4,33	10,41	6,660	4,58
	5) 21,8	0,359	1,26	0,704	2,048	2,29	0,459	3,360	3,182

	V. Hs. 6267	5976	VI. Hs. 6305	6143	VII. Hs. 6533	6383	6217	VIII. Hs. 6507	6334
40 mA	4) 3,80	0,755	1,20	7,94	1,682	4,93	1,224	7,00	3,62
	5) 1,164	0,499	0,325	3,56	0,177	1,010	0,429	0,841	0,905
60 mA	4) 5,70	1,31	2,10	13,4	2,94	8,52	1,840	12,15	6,50
	5) 1,750	0,865	0,566	6,01	0,309	1,745	0,645	1,461	1,625

	IX. Hs. 6402	I. Ns. 5764
40 mA	4) 17,90	0,623
	5) 3,40	0,559
60 mA	4) 30,30	1,06
	5) 5,75	0,950

Es bedeutet 4) und 5) dasselbe wie in Tabelle 2.

Ergebnis 4 (vgl. Ergebnis 5 im vorigen Paragraphen). $\sum \beta(b)_1 \cdot E(k)_{1,1}$ betrug (vgl. Tab. 4) bei 60 mA $151{,}29 \cdot 10^3$ bei 40 mA $89{,}44 \cdot 10^3$ [erg $\sec^{-1}$ cm^{-2}]. Die Gesamtausstrahlung an sichtbarem Licht wuchs also im Verhältnis 1,70 : 1, d. h. stärker als die Stromdichte, doch weniger stark als die zugeführte elektrische Energie an, die im Verhältnis 1,81 : 1 zunahm.

1) Vgl. die Bemerkung unter 3) auf S. 349.

Ergebnis 5 (vgl. § 6). Die Linie 6652 A.E. (3. Hs.) war weder bei Gleichstrom- noch Wechselstromentladung im negativen Glimmlicht sichtbar.

§ 13. Fehlerangabe

Der Fehler von $E_s(T_b, \lambda)$ beträgt höchstens 3 Proz., derjenige von $(s_2 - s_1)$ — vgl. § 6 — 4 Proz. und der durch eine experimentell nicht zu beseitigende kleine Ungenauigkeit der Dispersionskurve außerdem für $\beta(b)_\lambda$ resultierende Fehler 1—3 Proz., so daß der Gesamtfehler für $\beta(b)_\lambda E_s(T_b, \lambda)$ bzw. $\beta(b)_\lambda \cdot E(k)_{\lambda,1}$ 8—10 Proz. beträgt. Solange es nur auf den Vergleich der Energien der Linien ankommt, braucht man auf den Fehler von $(s_2 - s_1)$ keine Rücksicht zu nehmen, da diese Differenz für alle Linien den gleichen Wert hatte (vgl. § 6) und also auch den gleichen Fehler verursachte, so daß sich der Gesamtfehler dann auf höchstens 5 Proz. reduziert. — Betrachtet man für sich allein den Anstieg einer Linie mit der Stromstärke, so fällt der für die Linie konstante Faktor $\beta(b)_\lambda$ ganz heraus, und es bleibt allein der Fehler von höchstens 3 Proz. für $E_s(T_b, \lambda)$ übrig. — Diese Betrachtung gilt für die genügend hellen Linien mit einem Wert von $F_\lambda \geqq 15$ [erg $\sec^{-1}$ cm^{-2}], d. h. solchen, bei denen unter 5) mindestens der Wert 0,15 steht (vgl. Tab. 2 und 4).

§ 14. Besprechung einiger früherer Arbeiten

Untersuchungen obiger Art liegen für das negative Glimmlicht in Neon und Helium meines Wissens nicht vor. Nennen will ich die Arbeiten, in denen auf den Farbunterschied zwischen positiver Säule (rotgelb) und negativem Glimmlicht (grünlich) in Helium hingewiesen[1]), oder in denen dieser Unterschied näher verfolgt wird[2]). — Seeliger und Mierdel[3]) untersuchten photographisch-photometrisch an einer mit Neon-Heliumgemisch gefüllten Glimmlampe das Problem, in welchem Abstande von der Kathode bei Gleichstromentladung die

1) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40. S. 499. 1913; Handb. d. Rad. (E. Marx) 3. S. 35. 1916.

2) L. Strasser, Ann. d. Phys. 31. S. 890. 1910; E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. 10. S. 335. 1912.

3) R. Seeliger und G. Mierdel, Ztschr. f. Phys. 5. S. 182. 1921.

einzelnen Linien ihr Intensitätsmaximum erreichen. Sie gelangen unter anderem zu dem Ergebnis, daß im Gegensatz zur positiven Säule einer mit Helium gefüllten Entladungsröhre im negativen Glimmlicht in Helium die Intensität der Linie 5876 Å.-E. (3. Glied der I. Ns.) wesentlich kleiner als die der höheren Serienglieder (4471 Å.-E., 4. Glied der I. Ns.) ist. Meine Messungen dagegen (vgl. Tab. 2) ergaben, für diese beiden Linien gerade das umgekehrte Intensitätsverhältnis. Möglicherweise erklärt sich der Unterschied daraus, daß Seeliger und Mierdel ein Neon-Heliumgemisch verwandten, während die in Tab. 2 wiedergegebenen Messungen an nahezu spektralreinem Helium gemacht wurden. — Auf Arbeiten über die Strahlung der positiven Säule von Helium und Neon-Helium sei hier nur in der Fußnote hingewiesen.[1])

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Seinem Direktor, Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Kurlbaum, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Berlin, 19. April 1926.

1) L. Hamburger, Ztschr. f. wiss. Photogr. 18. S. 1. 1918; B. Curry, Phys. Rev. (2) 21. S. 203. 1923; K. Kolb, Handschr. Diss., Berlin 1925 (vgl. 1 § 1); E. Rockel, Diss., Berlin 1926 (vgl. 1 § 1).

(Eingegangen 20. April 1926.)

3. *Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik; von E. Fues*

§ 1. Der Ansatz der Wellenmechanik

E. Schrödinger hat in drei Mitteilungen, die in diesen Annalen erschienen sind, Grundzüge zu einer neuen Undulationsmechanik angegeben.[1]) Sie ist gedacht als eine ähnliche Verfeinerung der Mechanik punktförmiger Elektronen und Kerne, wie die Wellenoptik eine Vertiefung der geometrischen Strahlenoptik ist. Nun stößt zwar die anschauliche Deutung derselben einstweilen noch auf Schwierigkeiten, denn der Schwingungsvorgang, welcher der Bewegung von Massenpunkten in der neuen Theorie zugeordnet wird, spielt sich nach der seitherigen Formulierung in einem abstrakten q-Raum von soviel Dimensionen ab, als nach dem alten Bild die Zahl der Freiheitsgrade des Massenpunktsystems beträgt. Aber er hat die wichtige Eigenschaft, daß seine Partialschwingungen nicht mit jeder beliebigen Schwingungsfrequenz erfolgen, sondern wie etwa die Obertöne einer Saite nur ein diskretes oder in einem gewissen Bereich kontinuierliches, jedenfalls aber *bestimmtes Spektrum von Eigenfrequenzen* besitzen. Das konnte die Punktmechanik nur durch Hinzufügen fremdartiger und in ihrer grundlegenden Bedeutung unverständlicher „Quantenbedingungen" erzwingen. Dabei ergibt die neue Auffassung charakteristische Abweichungen des Spektrums, die, wie es scheint, imstande sind einige Widersprüche der alten Theorie gegen die Erfahrung zu beseitigen.

Nach Schrödinger kann der Schwingungsvorgang durch eine „Wellengleichung im q-Raum" beschrieben werden, die zur Hamiltonschen Funktion der Punktmechanik in naher

1) E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem. 1. u. 2. Mitteilung Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489. 1926. 3. Mitteilung Ann. d. Phys. 80. S. 437. 1926. (Im folgenden mit I, II, III zitiert.)

Beziehung steht. Es wird für eine schwingende Größe Ψ das Gesetz gefordert (vgl. II, Gleichung 18ff.):

$$\Delta \Psi = \frac{2(E - E_{pot})}{E^2} \ddot{\Psi}$$

oder, nach Abtrennung des zeitlich periodischen Anteils

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - E_{pot})\,\Psi = 0 \tag{1}$$

mit der „Randbedingung", daß Ψ im ganzen Konfigurationenraum endlich, eindeutig und stetig sei. Δ bezeichnet wie üblich den Laplaceschen Operator div grad, aber berechnet — dies darf nicht übersehen werden — in dem nichteuklidischen q-Raum dessen Maßbestimmung gegeben wird durch das Linienelement

$$ds^2 = 2E_{kin}(q\,\dot{q})\,dt^2$$

Hr. Schrödinger konnte ferner zeigen, daß sich mit diesen Grundlagen die Heisenberg-Born-Jordansche Abwandlung der Quantentheorie anschaulich physikalisch verstehen läßt[1]) und daß die Bedeutung der Heisenbergschen Matrizenelemente für die Intensität der Spektrallinien ebenso wie die fundamentale Rolle der Bohrschen Frequenzbedingung vermutlich ihre gemeinsame Wurzel haben in der nahen Beziehung einer quadratischen Funktion von Ψ zur Elektrizitätsdichte im Maxwell-Lorentzschen Sinn.

Den Anwendungen der neuen Theorie, welche in den erwähnten Arbeiten gegeben sind, soll in der vorliegenden Note eine weitere zugefügt werden. Die Bewegung zweiatomiger Moleküle (einfaches Hantelmodell) soll in die Sprache der Wellenmechanik übersetzt werden, einem Gedankengang folgend, den Hr. Schrödinger in seiner zweiten Mitteilung umrissen hat. Zur Bequemlichkeit des Lesers wiederholen wir zunächst den dort (§ 3, 4) gegebenen Ansatz:

Zwei Atome mit den Massen m_1 m_2 und den kartesischen Koordinaten $(x_1\,y_1\,z_1)$ $(x_2\,y_2\,z_2)$ seien durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte in unstarrer Weise an einen Gleichgewichtsabstand r_0 gebunden. Hinreichend kleine harmonische Schwankungen ihrer Entfernung erfolgen bei fehlender Rotation mit

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 734, 1926.

der Eigenschwingungsfrequenz ν_0, wenn die potentielle Energie der Bindungskräfte als folgende Entwicklung angesetzt wird

$$E_{\text{pot}} = -D + (2\pi\nu_0)^2 \frac{\mu}{2}(r - r_0)^2 + \dots \tag{2}$$

Dabei bedeutet

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

die „resultierende Masse" und $-D$ die potentielle Energie im Gleichgewichtsabstand des rotationslosen Zustands (E_{pot} muß freilich noch auf den Wert 0 für $r = \infty$ normiert werden, damit D die „Dissoziationsarbeit" sei).

Durch Einführung der Schwerpunktskoordinaten $\xi\,\eta\,\zeta$ mit Hilfe der Gleichungen

$$\begin{cases} (m_1 + m_2)\,\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ (m_1 + m_2)\,\eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ (m_1 + m_2)\,\zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{cases} \tag{3}$$

und der relativen Koordinaten

$$\begin{cases} x = x_1 - x_2 \\ y = y_1 - y_2 \\ z = z_1 - z_2 \end{cases} \tag{4}$$

läßt sich in bekannter Weise die Translationsenergie des Moleküls von Rotation und Schwingung separieren. Man erhält

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_1 + m_2}{2}(\dot\xi^2 + \dot\eta^2 + \dot\zeta^2) + \frac{\mu}{2}(\dot x^2 + \dot y^2 + \dot z^2)$$

daraus die Maßbestimmung des q-Raums

$$ds^2 = (m_1 + m_2)(d\xi^2 + d\eta^2 + d\zeta^2) + \mu(dx^2 + dy^2 + dz^2) \tag{5}$$

und nach (1) die Wellengleichung der Undulationsmechanik

$$\begin{cases} \dfrac{1}{m_1 + m_2}\left(\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial\xi^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial\eta^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial\zeta^2}\right) \\ + \dfrac{1}{\mu}\left(\dfrac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + \dfrac{8\pi^2}{h^2}(E - E_{\text{pot}\,(xyz)})\,\Psi = 0 \end{cases} \tag{6}$$

Man erkennt, daß Ψ in zwei Faktoren zerfällt, die einzeln nur von je einem Koordinatentripel abhängen

$$\Psi = f_{(xyz)} \cdot g(\xi\,\eta\,\zeta)$$

und für welche die Differentialgleichungen gelten

$$\frac{1}{m_1 + m_2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial\xi^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial\eta^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial\zeta^2}\right) + \frac{8\pi^2}{h^2} E_t \cdot g = 0 \tag{7}$$

$$(8)\quad \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h^2}(E-E_t-E_{\text{pot}(xyz)})\cdot f=0$$

Hinzu kommen, wie erwähnt, die „Randbedingungen", daß f und g im ganzen q-Raum endlich, eindeutig und stetig seien.

Die Diskussion des Anteils g von Ψ hat Schrödinger in II § 3, 4 und ausführlicher in seiner Arbeit zur Einsteinschen Gastheorie[1]) gegeben, wir bemerken nur, daß E_t der Translationsenergie des Moleküls entspricht und beschränken uns im weiteren auf die Berechnung von f aus (8).

Nach Einführung von Polarkoordinaten $(r\,\vartheta\,\varphi)$ an Stelle der $(x\,y\,z)$ und Multiplikation mit μ entsteht die Gleichung

$$(9)\quad \begin{cases}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right\}\\ \qquad+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E-E_t-E_{\text{pot}}(r)]f=0\end{cases}$$

die eine abermalige Aufspaltung von f in drei Faktoren erlaubt, die einzeln nur von je einer Koordinate abhängen:

$$(10)\qquad f=R_{(r)}\cdot\Theta_{(\vartheta)}\,\Phi_{(\varphi)}=R_{(r)}\,Y_{(\vartheta\varphi)}$$

Denn

$$(11)\qquad \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}+\Lambda Y=0$$

ist die Differentialgleichung der Kugelflächenfunktionen[2]) und ergibt für die Eigenwerte

$$\Lambda=n(n+1)\qquad n=0,1,2\ldots$$

die Eigenfunktionen

$$Y_n(\vartheta\,\varphi)=P_{n,m}(\cos\vartheta)\cdot(a_m\cos m\varphi+b_m\sin m\varphi)\qquad m=0,1\ldots n$$

unter $P_{n,m}(x)$ eine zugeordnete Legendresche Funktion m-ter Ordnung verstanden, nämlich

$$P_{nm}=\sqrt{1-x^2}^{\,m}\frac{d^m}{dx^m}P_n(x)$$

Ersetzt man demgemäß die geschweifte Klammer in (9) durch $-n(n+1)f$, so entsteht die Differentialgleichung für R, in die wir nach Multiplikation mit r_0^2 gleich die unabhängige Veränderliche

$$(12)\qquad \varrho=\frac{r}{r_0}\qquad\text{und später}\qquad \xi=\varrho-1=\frac{r-r_0}{r_0}$$

1) Phys. Ztschr. 27. S. 95. 1926.

2) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden d. math. Physik I, Kap. V § 9, 4. Berlin (Springer) 1924.

einführen. (Damit sind wir von der Schrödingerschen Bezeichnung unwesentlich abgewichen, es geschieht zum bequemeren Vergleich mit den früheren Arbeiten über denselben Gegenstand. Eine Verwechslung von ξ mit der Schwerpunktsabszisse ist nicht zu befürchten.) Mit der Abkürzung J für das Trägheitsmoment μr_0^2 der Molekel im Ruhezustand ergibt sich

$$(13)\quad \frac{1}{\varrho^2}\frac{d}{d\varrho}\left(\varrho^2\frac{dR}{d\varrho}\right)+\left[\frac{8\pi^2 J}{h^2}(E-E_t-E_{\mathrm{pot}(\varrho)})-\frac{n(n+1)}{\varrho^2}\right]R=0$$

welche Gleichung noch durch Einführung einer neuen abhängigen Variabeln

$$(14)\quad F_{(\varrho)}=\varrho R_{(\varrho)}$$

zu

$$(15)\quad F''+\left[\frac{8\pi^2 J}{h^2}(E-E_t-E_{\mathrm{pot}(\varrho)})-\frac{n(n+1)}{\varrho^2}\right]F=0$$

vereinfacht werden kann. (F'' deutet wie üblich zweimalige Ableitung nach der jeweils gerade benützten unabhängigen Variabeln an.)

Für die weitere Rechnung kommt es nun darauf an, ob man als erste Näherung von der Vorstellung eines rein harmonischen Oszillators ausgehen will, oder nach dem Vorgang von Kratzer[1]) das Potential der Bindungskräfte durch eine Coulombsche Anziehung der (als Ionen gedachten) Atome und ein Abstoßungsglied proportional $1/\varrho^3$ beschreiben will. Fraglos kommt man dem wirklichen Kräfteverlauf im Sinne des alten Bildes näher, wenn man mit Kratzer ansetzt:

$$(16)\quad E_{\mathrm{pot}}=E'-(2\pi\nu_0)^2 J\left\{\frac{1}{\varrho}-\frac{1}{2\varrho^2}+c_3\xi^3+c_4\xi^4+\ldots\right\}$$

Solche Erfahrungen der Punktmechanik bleiben bestehen vom Standpunkt der Wellentheorie, in diesen Zügen kommt die tiefgehende mathematische Verwandtschaft beider Fragestellungen zum Ausdruck.

Doch führt auch der Ansatz einer in erster Näherung rein harmonischen Bindung

$$(17)\quad E_{\mathrm{pot}}=-D+\frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}\{\xi^2+c_3'\xi^3+c_4'\xi^4+\ldots\}$$

1) A. Kratzer, Ztschr. f. Phys. 3. S. 289. 1920 oder A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", 4. Aufl. Zusatz 15. Braunschweig (Vieweg) 1924.

zum Ziel. Die Rechnung wird sogar einfacher auf diesem Weg. Ich werde weiter unten begründen, warum mir trotzdem der andere überlegen erscheint.

Vergleicht man beide Ansätze, etwa durch Entwicklung von (16) nach ξ, woraus

$$E_{\text{pot}} = E' + \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}\{-1 + \xi^2 - (2c_3 + 2)\xi^3 - (2c_4 - 3)\xi^4 - \ldots\}$$

so ergeben sich die Bedeutungen

$$(18)\qquad \begin{cases} E' = -D + \dfrac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2} \\ c_3' = -2 - 2c_3 \qquad\qquad c_4' = +3 - 2c_4 \ldots \end{cases}$$

E' ist nach (16) im Fall verschwindender Zusatzglieder ($c_3 = c_4 = 0$) gleich der potentiellen Energie des dissoziierten Zustands, wir setzen es daher gleich Null und erhalten damit die Dissoziationsarbeit

$$(18')\qquad D = \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}$$

Mit den Abkürzungen

$$(19)\qquad A = \frac{8\pi^2 J(E - E_t + D)}{h^2} \qquad\qquad \frac{1}{\varkappa} = \frac{4\pi^2\nu_0 J}{h}$$

und unter Benutzung von (16) bzw. (17) entstehen aus (15) die beiden Differentialgleichungen:

$$(20)\qquad \begin{cases} F'' + \Big[A + \dfrac{2}{\varkappa^2} \\ \qquad \Big(-\dfrac{1}{2} + \dfrac{1}{\varrho} - \dfrac{1}{2\varrho^2} + c_3(\varrho - 1)^3 + c_4(\varrho - 1)^4 + \ldots\Big) \\ \qquad -\dfrac{n(n+1)}{\varrho^2}\Big] F = 0 \end{cases}$$

bzw.

$$(21)\qquad F'' + \Big[A - \frac{1}{\varkappa^2}(\xi^2 + c_3'\xi^3 + c_4'\xi^4 + \ldots) - \frac{n(n+1)}{(1+\xi)^2}\Big] F = 0$$

Zur Lösung beider wird in den Paragraphen 2—4 ein Näherungsverfahren angegeben werden. Es ist aber zweckmäßig, sich von vornherein eine Übersicht über die Größenordnung der in Betracht kommenden Glieder zu verschaffen. Dabei kann man sich zunächst von den aus der Punktmechanik genommenen Bildern leiten lassen. Die so gewonnene Ab-

schätzung bedarf aber natürlich einer wellentheoretischen Rechtfertigung.

Zunächst ist die dimensionslose Größe $\varkappa$ mit beobachteten Werten ν_0 und J und dem Planckschen Wirkungsquantum h von der Größenordnung 10^{-2}. Sie hat aus diesem Grund schon Kratzer als Entwicklungsparameter gedient. (Er wie auch Sommerfeld bezeichnen sie mit u und verstehen unter $\varkappa$ eine andere Konstante!). n tritt in der neuen Theorie an die Stelle der Rotationsquantenzahl und bezeichnet daher die Nummer der Bandenlinie innerhalb einer Teilbande. Beschränkt man die Betrachtung auf Zustände, bei denen (größenordnungsmäßig) nur das Gebiet der zehn ersten Bandenlinien angeregt ist, so wird $n(n+1) \sim 1/\varkappa$ und die von Schrödinger eingeführte Größe

$$\varepsilon = \varkappa^2 n(n+1) \tag{22}$$

wird selbst proportional $\varkappa$. Bestimmt man schließlich noch die bei der Oszillatorvorstellung in Betracht kommenden maximalen Ausschläge ξ aus der Vergleichung (vgl. Gl. 21)

$$\frac{n(n+1)}{(1+\xi)^2} \sim \frac{1}{\varkappa^2}\xi^2$$

weil das einer Gleichverteilung der Energie auf Rotation und Schwingung entspricht, so ergibt sich

$$\xi^2 \sim \varkappa \qquad \text{also} \qquad \xi = \varrho - 1 \sim \varkappa^{1/3}$$

Die wellentheoretische Rechnung kann sich freilich nicht auf diesen Variabelnbereich beschränken, sondern muß auch beliebig große ξ-Werte in Betracht ziehen. Da sich aber herausstellen wird, daß die Amplituden der in Betracht kommenden Eigenschwingungen nur in dem angegebenen Bereich merklich von Null verschieden sind, so wird angenommen, daß die Rechnung trotzdem zu richtigen Ergebnissen führt, wenn ξ als $\sim \varkappa^{1/3}$ betrachtet wird. Auf eine strenge mathematische Sicherstellung soll hier nicht eingegangen werden, doch liegt schon im übereinstimmenden Ergebnis der beiden sehr verschiedenen Näherungsverfahren, die wir einschlagen werden, ein Beweis für die Zulässigkeit dieser Rechnungsführung.

Sind vollends die Koeffizienten $c_i c_i'$ in (20) und (21) höchstens ~ 1, so wird man nach dem Gesagten die Gleichung (20) in folgender Weise ordnen:

$$(23)\quad \begin{cases} F'' + \Big[\Big(A + \frac{2}{\varkappa^2}\Big(-\frac{1}{2} + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2}\Big) - \frac{n(n+1)}{\varrho^2}\Big) \\ \qquad + c_3(\varrho-1)^3 + c_4(\varrho-1)^4 \ldots\Big] F = 0 \end{cases}$$

und darin die Glieder mit c_3 und c_4 als „Störungsglieder" erster und zweiter Ordnung ansehen. In (21) läßt sich die Größenordnung am besten in Evidenz setzen, indem man das Schlußglied nach ξ entwickelt, dann mit $\varkappa$ durchmultipliziert und die neue unabhängige Variable

$$\eta = \varkappa^{-1/2}\xi$$

einführt. Es entsteht

$$(24)\quad \begin{cases} F'' + \Big[\Big(A\varkappa - \frac{s}{\varkappa} - \eta^2\Big) + \varkappa^{1/2}\Big(+2\frac{s}{\varkappa}\eta + c_3'\eta^3\Big) \\ \qquad + \varkappa\Big(-3\frac{s}{\varkappa}\eta^2 - c_4'\eta\Big) + \ldots\Big] F = 0 \end{cases}$$

Von diesen beiden Differentialgleichungen wird im folgenden ausgegangen.

§ 2. Das Spektrum in erster Näherung bei der Kratzerschen Annahme über das Potential

Als „ungestörtes Problem" entnehmen wir aus Gleichung (23) die Aufgabe, Eigenwerte und Eigenfunktionen der Differentialgleichung

$$(25)\qquad F'' + \Big[\Big(A - \frac{1}{\varkappa^2}\Big) + \frac{2}{\varkappa^2\varrho} - \frac{1+s}{\varkappa^2\varrho^2}\Big] F = 0$$

für das Grundgebiet der reellen positiven ϱ zu finden. Randbedingung ist die Forderung der Endlichkeit in den beiden singulären Stellen $\varrho = 0$ und $\varrho = \infty$, von denen die zweite eine wesentliche Singularität ist. Das Verfahren ist weitgehend dasselbe, wie es Schrödinger in I, § 1 zur Auflösung seiner Gleichung (7) verwendet und ausführlich besprochen hat, ich kann mich daher kurz fassen.

Die an der Stelle $\varrho = 0$ determinierende Fundamentalgleichung wird im vorliegenden Fall

$$\alpha(\alpha-1) - \frac{1}{\varkappa^2}(1+s) = 0$$

mit den Wurzeln

$$(26)\quad \begin{matrix}\alpha_1\\ \alpha_2\end{matrix} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{\varkappa}\sqrt{\frac{\varkappa^2}{4} + 1 + s} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{\varkappa}\sqrt{1+s'}$$

Es war für das Folgende bequem, für die Größe

$$\varepsilon' = \varepsilon + \frac{\varkappa^2}{4} = \varkappa^2 (n + {}^1/_2)^2 \tag{27}$$

noch eine neue Bezeichnung einzuführen; wir bemerken, daß auch ε' wie ε von der Größenordnung $\varkappa$ wird, wenn man die Zahl n auf die Ordnung 10 beschränkt. Doch ist die Rechnung zunächst unabhängig von dieser Einschränkung.

Die zwei Potenzreihen, welche als Fundamentallösungen in der Umgebung der Stelle $\varrho = 0$ auftreten, beginnen also (das ist die Bedeutung der „determinierenden Fundamentalgleichung") mit den Potenzen ϱ^{α_1} und ϱ^{α_2}. Wie man sieht, erfüllt nur die erste, eine ganze transzendente Funktion, die Forderung der Endlichkeit in $\varrho = 0$, sie stellt bereits die gesuchte Lösung dar. Um sie in geschlossener Form zu erhalten, transformieren wir (25) mit

$$F = \varrho^{\alpha_1} G \tag{28}$$

auf die Laplacesche Gleichung

$$\begin{cases} G'' + \frac{2\alpha_1}{\varrho} G' + \left[A' + \frac{2}{\varkappa^2 \varrho} \right] G = 0 \\ \left(A' = A - \frac{1}{\varkappa^2} \right) \end{cases} \tag{29}$$

Unsere ganze transzendente Lösung F geht dabei in eine ebensolche Funktion G über, die im Nullpunkt entwickelt, mit einem konstanten Glied beginnt. Die Lösungen von Gleichung (29) lassen sich als komplexe Integrale darstellen. Wie man z. B. in dem Lehrbuch von Schlesinger[1]) nachlesen kann, genügt

$$G_{(\varrho)} = \int_L e^{z} e(z - c_1)^{\gamma_1 - 1} (z - c_2)^{\gamma_2 - 1} \, dz \tag{30}$$

der Gleichung (29), wenn der Integrationsweg L so gewählt wird, daß

$$\int_L \frac{d}{dz} \left[e^{z} e(z - c_1)^{\gamma_1} (z - c_2)^{\gamma_2} \right] dz = 0 \tag{31}$$

Dabei bedeuten

$$\begin{cases} c_1 \\ c_2 \end{cases} = \pm \sqrt{-A'}$$
$$\gamma_i = \alpha_1 + \frac{1}{\varkappa^2 c_i} = \frac{1}{2} + \frac{1}{\varkappa} \sqrt{1 + \varepsilon'} + \frac{1}{\varkappa^2 c_i} \tag{32}$$

1) L. Schlesinger, Einf. in d. Theorie der gew. Differentialgleichungen 3. Aufl. Berlin (VWV) 1922; vor allem die Nummern 67/68.

und wir bemerken, daß der Realteil von γ_1 immer positiv ist. Es lassen sich stets zwei wesentlich verschiedene Integrationswege für das Integral in (30) angeben, jeder andere erweist sich nach unwesentlichen Deformationen als linear aus ihnen zusammensetzbar. Demgemäß liefert (30) gerade *zwei* linear unabhängige Lösungen, wie es sein muß. Wir wählen als Integrationsweg L_i $(i = 1, 2)$:

1. Einen aus dem Unendlichen kommenden, die Stelle $z = c_i$ umkreisenden und ins Unendliche zurückführenden Weg, *wenn das zugehörige γ_i unganzzahlig ist.* Dabei ist zu beachten, daß man sich in solcher Richtung ins Unendliche bewegt, daß $e^{z\varrho}$ für realpositives ϱ gegen Null konvergiert, wodurch von selbst der Bedingung (31) genügt wird.

Die asymptotische Reihenentwicklung einer solchen Lösung für $\lim \varrho \to \infty$ beginnt mit dem Glied

$$G_i = \text{const}\, e^{c_i} e\, \varrho^{-\gamma_i} + \ldots \tag{33}$$

2. Einen in gleicher Richtung aus dem Unendlichen kommenden, in $z = c_i$ endigenden Weg, *wenn γ_i positiv ganzzahlig ist.* Auch in diesem Falle gilt die asymptotische Darstellung (33), nur mit anderem Wert der Konstanten.

3. Eine einfache Umkreisung des Punktes $z = c_2$, *wenn $\gamma_2 = 0$ oder $= -l$ (d. h. negativ ganzzahlig) ist.* γ_1 ist, wie wir gesehen haben, alsdann sicher reell und positiv. G_2 reduziert sich auf das Residuum des Integranden von (30) in $z = c_2$, welches, von einem konstanten Faktor abgesehen, den Wert hat

$$G_2 = e^{-\sqrt{-A'}\,e} \cdot \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)}\, L_{k+l}^{(k)}\left(2\sqrt{-A'}\,\varrho\right) \tag{34}$$

(Die Quadratwurzel selbst ist mit positivem Vorzeichen gedacht.)

$L_{k+l}^{(k)}(x)$ ist eine Abkürzung für das Polynom

$$L_{k+l}^{(k)}(x) = \frac{\Gamma(k+l+1)}{(-1)^k} \sum_{h=0}^{l} (-1)^{l-h} \binom{k+l}{h} \frac{x^{l-h}}{(l-h)!} \tag{35}$$

wobei noch

$$\gamma_1 - 1 - l = 2\alpha_1 - 1 = \frac{2}{\varkappa}\sqrt{1+\varepsilon'} = k \tag{36}$$

gesetzt ist. Die Bezeichnung der Polynome wurde so gewählt, *weil $L_{k+l}^{(k)}(x)$ für ganzzahliges k nichts anderes ist als die k-te Ab-*

leitung des $(k+l)$-ten Laguerreschen Polynoms.[1]) In der Tat hätten wir, wie später noch deutlich werden wird, bei ganzzahligem Wert von k (bzw. von α_1) uns die ganze Rechnung unter Berufung auf die Differentialgleichung der Laguerreschen Polynome wesentlich erleichtern können. *Weil k aber nach (36) und (26) eine im allgemeinen unganzzahlige Konstante des Moleküls ist, so sind wir auf eine analytische Fortsetzung der Laguerreschen Funktionen geführt worden, welche die Reihe ihrer ganzzahligen Ableitungen sinngemäß interpoliert.*

Wenn man die neuen Funktionen, wie oben angedeutet, aus dem Residuum des Integranden von (30) in $z = c_2$ berechnet und dabei die Größe $\frac{z-c_2}{c_2-c_1} = t$ setzt, so findet man leicht eine *„erzeugende Funktion" der Polynome L.* Es ergibt sich die Formel, die später noch von großem Nutzen sein wird:

$$(37) \qquad \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(x)\, t^{\mu} = e^{-xt}(1+t)^{k+l}$$

Links stehen die einzelnen Polynome L aufgereiht, allerdings noch mit dem Faktor $\frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)}$ versehen, den wir aus diesem Grund in Formel (34) haben stehen lassen. Die angegebene erzeugende Funktion ist von etwas anderer Art als man es gewohnt ist. Die Funktion rechts hat nur dann einen Sinn, wenn bei ihrer Potenzentwicklung der Wert $(k+l)$ festgehalten wird. Es erscheinen daher links nicht wie gewöhnlich die Polynome mit festem oberen Index, sondern die mit festem unteren Index aufgereiht. Das erlaubt z. B. keinen direkten Vergleich von (37) mit der in dem Lehrbuch von Courant-Hilbert angegebenen erzeugenden Funktion.

Nach dieser mathematischen Exkursion kehren wir zur Auflösung der Differentialgleichung (29) zurück. Man kann jetzt leicht entscheiden, welche Werte von A' „Eigenwerte" des Problems sind, d. h. für welche A' die ganze Transzendente G, die wir als Lösung erkannt haben, auch für positiv unendliche Werte von ϱ endlich bleibt.

---

1) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Kap. 2. § 10. 5. 1. Aufl. Berlin (Springer) 1924.

Zunächst werden *für beliebige positive Werte von A'* die c_i rein imaginär und der Realteil beider γ_i nach (32) positiv. Formel (33) zeigt, daß sowohl G_1 als G_2 in diesem Fall endlich bleiben, also auch die irgendwie linear aus ihnen zusammengesetzte Lösung G. *Wir erhalten somit das „Strechenspektrum"*

$$0 < A' < \infty$$

oder, nach (18) (19) und (29)

$$E > E_i \tag{38}$$

In Worten bedeutet das: *Alle diejenigen Energiewerte des Systems, welche die reine Translationsenergie übersteigen, und bei welchen nach der alten Vorstellung das Molekül in seine Bestandteile dissoziert und daher nicht gequantelt ist, sind als Eigenwerte zugelassen.*

Für negative A' werden die c_i beide reell, $c_1 > 0$ und G_1 unter allen Umständen unendlich für $\varrho \longrightarrow \infty$. Es sind also nur solche Werte von A' zulässig, für welche G_2 *allein* schon die ganze Transzendente G darstellt. Man kann nun leicht zeigen, daß dies für unganzzahliges oder positiv ganzzahliges γ_2 *nicht* zutrifft, denn man erhält G in diesen Fällen aus (30), wenn man für L eine „Doppelschleife" um c_1 und c_2 wählt, oder (falls γ_i ganzzahlig ist) eine von c_i ausgehende, c_k umkreisende und nach c_i zurückführende einfache Schleife, oder (wenn γ_1 *und* γ_2 ganzzahlig sind) einfach die Verbindungsstrecke $c_1 c_2$. Alle diese Wege lassen sich aber durch unwesentliche Deformationen mit einem *aus* L_1 *und* L_2 zusammengesetzten Weg zur Deckung bringen. G ist daher in all diesen Fällen ein lineares Aggregat von G_1 und G_2.

Es bleiben allein noch diejenigen diskreten negativen Werte von A', für welche $\gamma_2 = -l$. $(l = 0, 1, 2 \ldots)$

In diesem Fall stellt tatsächlich G_2 nach Formel (34) allein die ganze transzendente Lösung dar, die für realpositives unendliches ϱ verschwindet.

Aus $\gamma_2 = -l$ folgt aber nach (32)

$$-A' = \frac{1}{\varkappa^2}\left[\sqrt{1+\varepsilon'} + \varkappa(l + {}^1/_2)\right]^{-2} = \frac{1}{\varkappa^2}\left[\sqrt{1+\varepsilon'} + \delta\right]^{-2} \tag{39}$$

Formel (39) *stellt das Spektrum diskreter Eigenwerte unseres Problems dar, diese haben eine Häufungsstelle bei $A' = 0$.* Führt man nunmehr die früher besprochene Beschränkung von ε'

auf die Größenordnung $\varkappa$ ein und verlangt gleichzeitig, daß l nur bis zu wenigen Einheiten ansteigen soll (was gleich nachher begründet werden wird), so ist

$$\delta = \varkappa(l + {}^1/_2) \tag{40}$$

wie ε' von der Ordnung $\varkappa$. A' läßt sich dann aus (39) wie folgt entwickeln

$$A' + \frac{1}{\varkappa^2} = A = \frac{1}{\varkappa^2}(2\delta + \varepsilon' + \ldots) \tag{41}$$

Daraus ergeben sich nach (19) *folgende diskrete Energie-(vorsichtiger Frequenz-)Werte:*

$$E = E_i - D + h\nu_0(l + {}^1/_2) + \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n + {}^1/_2)^2 \ldots \tag{42}$$

Es entstehen also die ersten Glieder der bekannten Bandenformel. $(l + {}^1/_2)$ spielt dabei die Rolle der Oszillationsquantenzahl, was nachträglich ihre Einschränkung auf die Größenordnung 1 rechtfertigt.

Als Ergebnis der neuen Theorie findet man erstens das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums, zweitens die Halbzahligkeit sowohl der „Oszillations-" als der „Rotationsquantenzahl" in den Frequenzen des diskreten Spektrums. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Hrn. Prof. Kratzer wird beides von der Erfahrung bestätigt. Zur Entscheidung über die Halbzahligkeit des Oszillationsquantums ist bis jetzt nur ein Fall geeignet, nämlich der von Mulliken[1]) untersuchte Isotopeneffekt an BO. *Er spricht für die Halbzahligkeit desselben.*[2]) *Andrerseits wird bekanntlich die Halbzahligkeit des Rotationsquantums von vielen Bandenspektren gefordert.* Diese Aussage läßt sich dahin erweitern, daß von den einfachen Banden ohne Nullzweig (um solche handelt es sich hier) *jedenfalls alle mit halbzahligen Rotationsquanten verträglich sind.*

§ 3. Störungsrechnung

In III Teil 1 bespricht E. Schrödinger eine Methode, die es erlaubt, den Einfluß kleiner Korrektionsglieder in der Wellengleichung auf Eigenwerte und Eigenfunktionen approxi-

1) Phys. Rev. 25. S. 259. 1925.

2) Desgleichen scheint nach der Vorankündigung von W. W. Watson, in der Nature 117. S. 692. 1926 der Isotopeneffekt an Magnesiumhydrid *für* sie zu sprechen.

mativ zu bestimmen. Es lassen sich auch hier Parallelen ziehen zur Störungsrechnung der Punktmechanik, insbesondere entspricht der Entartung bei mehreren Freiheitsgraden das Auftreten mehrfacher Eigenwerte in einer partiellen Differentialgleichung. Diese Komplikation begegnet uns nicht, wenn wir daran gehen, die Differentialgleichung (23) durch schrittweise Berücksichtigung der Glieder mit c_3 und c_4 zu integrieren. Dagegen wird es notwendig sein, das Näherungsverfahren einen Schritt weiter fortzusetzen und außerdem eine Besonderheit der Störungsglieder zu berücksichtigen, die bei unserem Problem auftritt. Wir leiten zunächst einige allgemeine Formeln ab.

Es sei

$$L[y] + \lambda M_{(\omega)} y + \lambda^2 N_{(\omega)} y + \ldots + D_{(\omega)} \cdot E \cdot y = 0 \tag{43}$$

eine durch Multiplikation mit der Dichtefunktion $D_{(\omega)}$ (sie wird sonst allgemein mit $\varrho_{(\omega)}$ bezeichnet) auf selbstadjungierte Form

$$L[y] = (P_{(\omega)} y')' + Q_{(\omega)} \cdot y$$

gebrachte, Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung. Die nach der kleinen Größe λ entwickelten Glieder spielen in ihr die Rolle von Korrektionen. Am Rand des Grundgebiets seien homogene Randbedingungen vorgeschrieben, so daß sich daraus die Orthogonalitätsbeziehungen der Eigenfunktionen ableiten lassen.

Es seien ferner E_i die Eigenwerte und $u_i(x)$ die (schon normierten) Eigenfunktionen des „ungestörten" Problems

$$L[y] + D_{(\omega)} \cdot E y = 0 \tag{44}$$

im selben Grundgebiet und mit den gleichen Randbedingungen. Für sie sind die Gleichungen erfüllt

$$\int D u_i u_k dx = \begin{cases} 0 \text{ für } i \neq k \\ 1 \quad \text{„} \quad i = k \end{cases}$$

(Integrale ohne Grenzangabe beziehen sich hier auf das ganze Grundgebiet.) Nimmt man an, daß die Eigenwerte E_i^* und die Eigenfunktionen $u_i^*(x)$ der vollständigen Gleichung (43) wegen ihrer Stetigkeitseigenschaften durch Potenzentwicklungen aus denen von (44) hervorgehen:

$$E_i^* = E_i + \lambda E_i' + \lambda^2 E_i'' + \ldots$$
$$u_i^*(x) = u_i(x) + \lambda v_i(x) + \lambda^2 w_i(x) + \ldots$$

so erhält man für die zunächst unbestimmten Konstanten $E_i' E_i''$

und Funktionen $v_i(x)\,w_i(x)$ Rekursionsformeln, wenn man die obenstehenden Reihen in (43) einsetzt und neu nach λ entwickelt. Gleichung (43) nimmt die Gestalt an:

$$(43') \quad \begin{cases} \{L[u_i] + D E_i u_i\} \\ + \lambda \{L[v_i] + D E_i v_i + M u_i + D E_i' u_i\} \\ + \lambda^2 \{L[w_i] + D E_i w_i + M v_i + D E_i' v_i + N u_i + D E_i'' u_i\} \\ + \ldots = 0 \end{cases}$$

Nach einem oft benützten Schlußverfahren darf man hieraus auf das Verschwinden der einzelnen Klammern schließen. (Übrigens ist es gut, sich daran zu erinnern, daß dabei eine gewisse Willkür bleibt, denn logisch folgt nur das Verschwinden der Klammerausdrücke bis auf Größen nächst kleinerer Ordnung. Von dieser Freiheit wird bekanntlich in der Störungstheorie der Punktmechanik Gebrauch gemacht.)

Ehe wir aber die Rekursionsformeln aufstellen, erweitern wir die Voraussetzungen der Rechnung noch um einen Schritt. Wir nehmen an, daß der Eigenwertparameter E auch in den Funktionen M und N explizit auftritt. Es ist ja nur der einfachste, wenn auch gewohnte, Fall, daß E lediglich Koeffizient eines Gliedes der Differentialgleichung ist. Von vornherein steht nichts im Weg, diesen Parameter, ja noch andere verfügbare Konstanten in *beliebiger* Verbindung mit der Differentialgleichung anzunehmen und zu fragen, welche Werte sie haben müssen, damit eine mit den Randbedingungen vereinbare Lösung sich ergibt. Beim Molekülproblem wird es sich, nach einer später vorzunehmenden Transformation, nicht vermeiden lassen, daß der Eigenwertparameter in die Störungsglieder eindringt. Sei also $M = M_{(E,x)}$ und ebenso $N = N_{(E,x)}$, dann sind nach Einsetzen der Reihen für E_i^* auch diese Funktionen noch zu entwickeln, z. B.

$$M = M_{(E_i x)} + \lambda \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + \ldots$$

$\frac{\partial M}{\partial E_i}$ steht in leicht verständlicher Weise für $\frac{\partial M}{\partial E}(E_i x)$. Für das Glied mit λ^2 in (43') folgt aus dieser Erweiterung lediglich ein Zusatz $\frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' u_i$ in der Klammer.

Es ergeben sich jetzt aus (43′) zunächst die Gleichungen

$$(45)_0 \quad L[u_i] + D E_i u_i = 0$$

$$(45)_1 \quad L[v_i] + D E_i v_i = -(M_{(E_i x)} + D E_i') u_i$$

$$(45)_2 \quad L[w_i] + D E_i w_i = -\left(N_{(E_i x)} + \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + D E_i''\right) u_i - (M_{(E_i x)} + D E_i') v_i$$

Davon drückt die erste nur unsere Voraussetzung aus, daß $E_i u_i$ Eigenwert und Eigenfunktion der ungestörten homogenen Differentialgleichung (44) sind. Alle nächstfolgenden sind inhomogene Gleichungen, deren linke Seiten mit derjenigen von (44) übereinstimmen und in denen der Parameter E den $i$ten Eigenwert der homogenen Gleichung angenommen hat. Es ist bekannt, daß unter diesen Umständen nur dann überhaupt Lösungen der inhomogenen Gleichung existieren, wenn die durch $D_{(x)}$ geteilte rechte Seite auf der zu E_i gehörigen Eigenfunktion u_i orthogonal ist. Physikalisch gesprochen: Die Verteilung der mit einer Eigenfrequenz erregenden Kraft muß so sein, daß sie insgesamt keine Arbeit leistet, wenn eine Resonanzkatastrophe vermieden werden soll. In der rechten Seite der Gleichung $(45)_1$ (und jeder folgenden) ist aber gerade noch ein Faktor E_i' (bzw. E_i'' usf.) verfügbar, durch dessen Wahl die Orthogonalität auf u_i sichergestellt werden kann.

Wir bestimmen also E_i' zunächst so, daß

$$\int (M_{(E_i x)} + D E_i') u_i^2 \, dx = \int M u_i^2 \, dx + E_i' \cdot 1 = 0$$

woraus

$$E_i' = -\int M u_i^2 \, dx \tag{46}$$

Für diese Wahl von E_i' *gibt* es eine Lösung v_i der inhomogenen Gleichung $(45)_1$. Sie läßt sich als Reihe nach den Eigenfunktionen der homogenen Gleichung ansetzen

$$v_i = \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_{ik} u_k$$

Entwickelt man gleichzeitig die durch D geteilte rechte Seite von $(45)_1$ nach den u_k

$$-\left(\frac{M}{D} + E_i'\right) u_i = \sum c_{ik} u_k \quad \text{mit} \quad \begin{cases} c_{ik} = -\int M u_i u_k \, dx \\ c_{ii} = 0 \end{cases} \tag{47}$$

so folgt durch Einsetzen beider Reihen in $(45)_1$ und Vergleich entsprechender Glieder mit Berücksichtigung, daß

$$L_{[u_k]} + D E_k u_k = 0$$

die „Resonanzformel“

$$\gamma_{ik} = \frac{c_{ik}}{E_i - E_k} \tag{48}$$

γ_{ii} geht daraus in der unbestimmten Form $^0/_0$ hervor, in der Tat ist es noch frei wählbar, weil die erregende Kraft auf die zu ihr orthogonale Eigenschwingung u_i ohne jeden Einfluß ist. Man wählt es zweckmäßig so, daß auch

$$u_i^* = u_i + \lambda v_i$$

normiert ist, daß also

$$\int D(u_i + \lambda v_i)^2 dx = 1 \quad \text{woraus} \quad \gamma_{ii} = 0 + \lambda \ldots$$

Dieses Verfahren — zuerst Bestimmung der *Eigenwert*korrektur, so daß die rechte Seite der inhomogenen Gleichung die Orthogonalitätsforderung erfüllt; dann Entwicklung der Zusatzlösung zur *Eigenfunktion* und der durch D dividierten rechten Seite nach den u_k und Ableiten der „Resonanzformel“ — wiederholt sich nun auf jeder Stufe der Näherung. Für unsere Zwecke leiten wir nur noch die zweite Korrektur des Eigenwerts ab, indem wir verlangen:

$$\int \left(N + \frac{\partial M}{\partial E_i} E_i' + D E_i''\right) u_i^2 dx + \int (M + D E_i') u_i v_i dx = 0$$

Nach Einsetzen der Reihe für v_i ergibt das den Wert

$$E_i'' = -\int N u_i^2 dx + \sum c_{ik} \gamma_{ik} - E_i' \int \frac{\partial M}{\partial E_i} u_i^2 dx \tag{49}$$

Nach dieser allgemeinen Betrachtung wenden wir uns aufs Neue dem Molekülproblem zu.

Soweit es bis jetzt entwickelt ist, hätte man die Differentialgleichung (23) mit (43) und (25) bzw. (29) mit (44) zu identifizieren, und dann nach (46) bis (49) die Verstimmung des Eigenwerts A' zu berechnen. Doch ist zu bedenken, daß die oben dargestellte Störungsrechnung zunächst nur auf Probleme *ohne* Streckenspektrum Bezug hat. Wollte man ein solches berücksichtigen, so wären die benützten Reihenentwicklungen nach den u_k noch durch Integrale über die Eigenfunktionen

des kontinuierlichen Spektrums zu erweitern und die Schlußformeln dementsprechend abzuändern. Dieser Umständlichkeit entgeht man auf die jetzt zu beschreibende Weise, es wird dadurch auch, was praktisch sehr wichtig ist, eine bequeme Ausrechnung der in (46) bis (49) vorkommenden Integrale ermöglicht.

Man führe in das Problem zuerst die neue unabhängige Variable

$$\sigma = 2\sqrt{-A'}\,\varrho \tag{50}$$

ein (unter der Wurzel sei der positive Wert derselben verstanden). Die Besonderheit dieser Transformation besteht darin, daß sie den Eigenwert A' enthält und *daß sie deshalb das Grundgebiet der alten Variabeln* $0 < \varrho < +\infty$ *in zwei verschiedene Grundgebiete von* σ *projiziert, für negative* A' *(Bereich des diskreten Spektrums) in das reelle Grundgebiet* $0 < \sigma < +\infty$, *für positive* A' *(kontinuierlicher Eigenwertbereich) in das imaginäre Grundgebiet* $0 < \sigma < \infty\sqrt{-1}$. Fragt man also nach den Lösungen der nach Division mit $-4A'$ infolge der Transformation (50) aus (29) hervorgehenden Gleichung

$$G'' + \frac{2\alpha_2}{\sigma} G' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{1}{\varkappa^2\sqrt{-A'}\,\sigma}\right] G = 0 \tag{51}$$

die im Grundgebiet der positiven reellen Halbachse mit Einschluß der Ränder endlich bleiben, *so ergeben sich nur die dem diskreten Eigenwertspektrum von (29) entsprechenden Lösungen. Es ist also eine Abtrennung des kontinuierlichen Spektrums erfolgt und die Formeln (46) bis (49) der Störungsrechnung sind anwendbar.*

Die Eigenwerte $B_l = \frac{1}{\varkappa^2\sqrt{-A_l'}}$ der Gleichung (51) haben nach (39) und (36) die positiven Werte

$$B_l = \frac{1}{\varkappa^2\sqrt{-A_l'}} = \frac{1}{\varkappa}\left(\sqrt{1+\varepsilon'} + \delta\right) = (l + {}^1/_2) + \frac{k}{2} \tag{52}$$

sie haben keine im Endlichen gelegene Häufungsstelle mehr, sondern laufen ins Unendliche.

Die zugehörigen Eigenfunktionen gehen aus (34) hervor und lauten (unter Weglassung des nunmehr überflüssigen Index 2, an dessen Stelle wir die Zugehörigkeit zum $l$ten Eigenwert vermerken)

$$G_l(\sigma) = a_l e^{-\frac{\sigma}{2}} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k)}(\sigma) \tag{53}$$

(a_l ist ein später zu bestimmender Normierungsfaktor).

Man bemerke aber, daß die Eigenfunktion $G_l(\sigma)$ nicht durch eine einheitliche Transformation aus den $G_l(\varrho)$ gewonnen sind, sondern die das Verhältnis σ/ϱ bestimmende Größe A' hat bei jeder einzelnen solchen Transformation einen anderen Wert A_l'. Eine einheitliche Transformation mit festem Wert A' wäre nicht imstande, die Eigenfunktionen der einen Differentialgleichung in die der andern überzuführen! Man kann deshalb auch eine nach den Eigenfunktionen von (50) entwickelte willkürliche Funktion

$$f(\sigma) = \sum c_k G_k(\sigma)$$

nicht in eine Entwicklung nach den $G(\varrho)$, ohne Benutzung des Streckenspektrums von (25) rücktransformieren.

Nach dem, was früher (S. 377) über die Polynome $L_{k+l}^{(k)}$ gesagt wurde, kann es nicht wundernehmen, daß die *Differentialgleichung für die abgeleiteten Laguerreschen Polynome*

$$y'' + \frac{k+1}{x} y' + \left[-\frac{1}{4} + \frac{E + 1/2 - k/2}{x} \right] y = 0$$

mit den Eigenwerten $E = k + 1$ $(l = 0, 1, 2, \ldots)$ und den aus $k$fach abgeleiteten Laguerrepolynomen gebildeten Eigenfunktionen

$$u_l = e^{-\frac{x}{2}} L_{k+l}^{(k)}$$

immer dann *mit (51) identisch ist*, wenn dort $2\alpha_1$ und damit k ganzzahlige Werte haben.

Durch Multiplikation mit $\sigma^{2\alpha_1} = \sigma^{k+1}$ geht (51) über in die selbstadjungierte Form

$$(\sigma^{k+1} G')' + \left[-\frac{\sigma^{k+1}}{4} + \frac{1}{x^2 \sqrt{-A'}} \sigma^k \right] G = 0$$

in welcher die „Dichtefunktion" $D(\sigma) = \sigma^k$ erkennbar wird. Es sind also die Funktionen $\sigma^{k/2} \cdot G_l(\sigma)$ sämtlich zueinander orthogonal, *sie bilden auch ein vollständiges Orthogonalsystem.*

Das kann man folgendermaßen einsehen: Jede Lösung der Differentialgleichung (51), die zu einem positiven Eigenwert B

gehört, ist unter den $G_l(\sigma)$ der Formel (53) notwendig enthalten. Denn gäbe es eine weitere, etwa $\bar{G}$ mit dem zugehörigen Eigenwert B (>0), so würde daraus nach (52) ein noch unbekannter negativer Eigenwert $\bar{A}$ der Differentialgleichung (29) folgen, was nach den Ausführungen des § 2 ausgeschlossen ist. Ebenso würde ein *negativer* Eigenwert $\bar{B}$ von (51) nur zu einem der schon bekannten negativen Werte A führen können. Läßt man aber einen Augenblick diese Möglichkeit zu, so nimmt man damit an, die Transformation (50) führe auch bei negativem Wurzelwert auf Lösungen $\bar{\bar{G}}$, die mit Gleichung (51) und mit den Randbedingungen der Endlichkeit in $\sigma = 0$ und $\sigma = +\infty$ vereinbar wären. Nun kennt man aber die Lösungen $\bar{\bar{G}}$ von (51), zu denen sie führt. Es sind die Funktionen G_l der Formel (53), für das Argument $(-\sigma)$ geschrieben. Aus (53) erkennt man leicht, daß sie der Randbedingung für $\sigma = +\infty$ *nicht* genügen. Wir haben also durch die Beschränkung der Transformation (50) auf den positiven Wurzelwert *sämtliche* Lösungen erhalten, die mit (51) und den Randbedingungen verträglich sind. Diese bilden nach mathematischen Sätzen ein vollständiges System.

Zur *Normierung* der $G_l(\sigma)$ hat man die Integrale

$$\int_0^\infty D(\sigma)\, G_l^2(\sigma)\, d\sigma = a_l^2 \int_0^\infty \sigma^k e^{-\sigma} \left[\frac{(-1)^k L_{k+l}^{(k)}}{\Gamma(k+l+1)}\right]^2 d\sigma$$

auszurechnen und gleich 1 zu setzen. Es ergibt sich (vgl. § 5 Gleichung 71)

$$a_l = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l}\, \Gamma_{(k+1)}}} \tag{53'}$$

Wir unterwerfen nunmehr die Störungsglieder von (23) der Transformation (50) und erhalten unter Berücksichtigung von (52) nach Multiplikation mit $D(\sigma)$ zur Herstellung der selbstadjungierten Form und mit der Bezeichnung von (43)

$$M(\sigma) = c_3 B_l \sum_{p=1}^{3} \binom{3}{p-1} \left(\frac{-\varkappa^2 B_l}{2}\right)^p \sigma^{k+p}$$

$$N(\sigma) = -c_4 B_l \sum_{p=1}^{5} \binom{4}{p-1} \left(\frac{-\varkappa^2 B_l}{2}\right)^p \sigma^{k+p}$$

und

$$\frac{\partial M}{\partial B}(\sigma) = c_3 \sum_{p=1}^{4} \binom{3}{p-1} p \left(\frac{-x^2 B_l}{2}\right)^p \sigma^{k+p}$$

Bezeichnet man wie in den allgemeinen Formeln der Störungsrechnung die Korrekturen der Eigenwerte durch Striche und schreibt man abgekürzt das Integral

$$\int_0^\infty \sigma^{k+p} G_j G_l \, d\sigma = J_{jl}^p \tag{54}$$

so wird nach (46) bis (49)

$$\begin{cases} B_l' = -\int_0^\infty M G_l^2 \, d\sigma = -c_3 B_l \sum_{p=1}^{4} \binom{3}{p-1} \left(\frac{-x^2 B_l}{2}\right)^p J_{ll}^p \\ c_{jl} = -\int_0^\infty M G_j G_l \, d\sigma = -c_3 B_l \sum_{p=1}^{4} \binom{3}{p-1} \left(\frac{-x^2 B_l}{2}\right)^p J_{jl}^p \\ B_l'' = -\int_0^\infty N G_l^2 \, d\sigma - B_l' \int_0^\infty \frac{\partial M}{\partial B} G_l^2 \, d\sigma + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_{jl}^2}{l-j} \\ \quad = c_4 B_l \sum_{p=1}^{5} \binom{4}{p-1} \left(\frac{-x^2 B_l}{2}\right)^p J_{ll}^p \\ \quad - c_3 B_l' \sum_{p=1}^{3} p \binom{3}{p-1} \left(\frac{-x^2 B_l}{2}\right)^p J_{ll}^p + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{c_{jl}^2}{l-j} \end{cases} \tag{55}$$

In diese Summen sind die im Anhang (§ 5, 72) ausgerechneten Integralwerte J_{jl}^p einzusetzen, dann ergibt die etwas weitläufige, aber uninteressante Ausrechnung der Summen zunächst

$$B_l' = -c_3 B_l \left[3\varepsilon'\delta + \frac{15}{2}\delta^2 + \frac{7}{8}x^2\right] \tag{56}$$

Das ist eine Korrektur von der nächst kleineren Größenordnung $x^2 B_l$ als zu erwarten war. (Der Grund dafür wird in § 4 deutlich werden.) Diese Tatsache macht es nötig, das nächste Störungsglied immer mit zu berücksichtigen. Man findet

$$B_l'' = -c_3^2 B_l \left[\frac{15}{4}\delta^2 + \frac{7}{16}x^2\right] - c_4 B_l \left[\frac{3}{2}\delta^2 + \frac{3}{8}x^2\right] \tag{57}$$

Insgesamt ergibt sich die Störung des l-ten Eigenwerts, wenn

man die Glieder nächst kleinerer Ordnung folgerichtig vernachlässigt, aus (56), (57) und (52) zu

$$\Delta B_l = \frac{1}{x}\left[-3c_3\varepsilon'\delta - \left(\frac{15}{2}c_3 + \frac{15}{4}c_3^2 + \frac{3}{2}c_4\right)\delta^2 - \left(\frac{7}{8}c_3 + \frac{7}{16}c_3^2 + \frac{3}{8}c_4\right)x^2\right]$$

Mit

$$B_l = \frac{1}{x}\left[1 + \frac{1}{2}\varepsilon' + \delta - \frac{1}{8}\varepsilon'^2\right]$$

zusammen ergibt das nach (52) den neuen Eigenwert

$$(58)\quad \begin{cases} (A')^* + \frac{1}{x^2} = A^* \\ \quad = \frac{1}{x^2}\left[2\delta + \varepsilon' - \varepsilon'^2 - 3(1+2c_3)\varepsilon'\delta \right. \\ \qquad - \left(3 + 15c_3 + \frac{15}{2}c_3^2 + 3c_4\right)\delta^2 \\ \qquad \left. - \left(\frac{7}{4}c_3 + \frac{7}{8}c_3^2 + \frac{3}{4}c_4\right)x^2\right] \end{cases}$$

woraus schließlich noch die Frequenzen folgen

$$(59)\quad \begin{cases} E = E_l - D - \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}\left(\frac{7}{4}c_3 + \frac{7}{8}c_3^2 + \frac{3}{4}c_4\right) \\ \quad + h\nu_0(l+{}^1/_2)\left[1 - \frac{3}{2}x^2(1+2c_3)(n+{}^1/_2)^2\right] \\ \quad + \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n+{}^1/_2)^2\left[1 - x^2(n+{}^1/_2)^2\right] \\ \quad - \frac{h^2}{8\pi^2 J}(l+{}^1/_2)^2\left(3 + 15c_3 + \frac{15}{2}c_3^2 + 3c_4\right) \end{cases}$$

Das ist genau die alte Formel von A. Kratzer für die Bandenspektren zweiatomiger Moleküle in allen Einzelheiten, nur sind die ganzen Quantenzahlen bei ihm hier durch halbzahlige ersetzt. Sie gilt im selben Bereich wie jene, nämlich für nicht zu große „Quantenzahlen" (oder wie man vom jetzigen Standpunkt aus vielleicht richtiger sagen würde, „Schwingungsnummern") *und genießt wie sie in diesem Bereich eine vielfache Erfahrungsbestätigung.*

§ 4. Das Molekül als gestörter harmonischer Oszillator.

Es soll nun gezeigt werden, daß das im letzten Paragraphen erhaltene Resultat unabhängig von der Art der Näherung ist und sich auch auf ganz anderem Wege einstellt. Zu

diesem Zweck gehen wir aus von Gleichung (24) bzw. dem zugehörigen „ungestörten" Problem:

$$F'' + \left[\left(A x - \frac{\varepsilon}{x}\right) - \eta^2\right] F = 0 \tag{60}$$

Wie Schrödinger schon besprochen hat (II, § 3, 1 und 4) ist das die Differentialgleichung der Hermiteschen Orthogonalfunktionen[1]) mit den diskreten Eigenwerten

$$C_l = A x - \frac{\varepsilon}{x} = 1 + 2l = \frac{2}{x}\delta \tag{61}$$

und den Eigenfunktionen

$$F_l = b_l e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_l(\eta) \qquad b_l = \frac{1}{\sqrt{2^l l!\sqrt{\pi}}} \tag{62}$$

unter $H_l(\eta)$ das l-te Hermitesche Polynom verstanden mit der erzeugenden Funktion

$$\sum \frac{H_l(x)}{l!} t^l = e^{x^2} e^{-(t-x)^2} \tag{63}$$

Ein Streckenspektrum tritt nicht auf.

Aus (61) lesen wir die ungestörten diskreten Eigenwerte ab

$$\begin{cases} A = \frac{1}{x^2}(2\delta + \varepsilon) \\ E = E_i + E_0 + h\nu_0\left(l + \frac{1}{2}\right) + \frac{h^2}{8\pi^2 J} n(n+1) \end{cases} \tag{64}$$

Ein Vergleich mit (41), (42) zeigt nahezu völlige Übereinstimmung, nur mit dem Unterschied, daß hier

$$n(n+1) = (n + {}^1/_2)^2 - {}^1/_4$$

an die Stelle von $(n + {}^1/_2)^2$ dort getreten ist. Der Unterschied bedeutet lediglich eine geringe Verschiebung des absoluten Energiewerts, die von den Korrektionen nächster Ordnung rückgängig gemacht wird.

Zur Berechnung des Einflusses der Störungsglieder (vgl. 24)

$$\begin{cases} M_{(\eta)} = x^{1/2}\left(2\frac{\varepsilon}{x}\eta - c_3'\eta^3\right) \\ N_{(\eta)} = x\left(-3\frac{\varepsilon}{x}\eta^2 - c_4'\eta^4\right) \end{cases} \tag{65}$$

---

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. 5 § 9.

nach (46) bis (49) sind wieder die Integrale

$$(66)\qquad J_{jl}^{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p F_j F_l \, d\eta = b_j b_l \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p e^{-\eta^2} H_j H_l \, d\eta$$

zu bilden. Sie sind im Anhang (§ 5, 73) ausgerechnet, der dort angegebene Wert reduziert sich aber auf 0, wenn entweder $p-j+l<0$, oder $p-j+l$ zwar >0 aber ungerade ist Hier tritt der Grund deutlich hervor, warum die Störungsrechnung keine Verstimmung erster Ordnung der Eigenwerte ergibt, so daß die Näherung noch einen Schritt weiter verfolgt werden muß. Nach (46) wird nämlich die zum Eigenwert C_l gehörige Korrektur erster Ordnung

$$(67)\qquad C_l' = -\int M F_l^2 \, d\eta$$

Das führt mit (65) auf Integrale J_{ll}^{p} mit ungeradem p, die (als symmetrisch erstreckte Integrale über eine ungerade Funktion) verschwinden. Dagegen berechnet sich aus den

$$(68)\qquad \begin{cases} c_{jl} = -\int M F_j F_l \, d\eta \\ \text{und aus} \\ C_l'' = -\int N F_l^2 \, d\eta + \sum \frac{c_{jl}^2}{2(l-j)} \end{cases}$$

die Gesamtkorrektur der Eigenwerte

$$\Delta C_l = \frac{1}{\varkappa}\left[-\varepsilon^2 + 3(1+c_3')\varepsilon\delta + \left(-\frac{15}{8}c_3'^2 + \frac{3}{2}c_4'\right)\delta^2 + \left(-\frac{7}{32}c_3'^2 + \frac{3}{8}c_4'\right)\varkappa^2\right]$$

Mit $C_l = \frac{1}{\varkappa}[2\delta + \varepsilon]$ zusammen führt das nach (61) und (18) zu den gestörten Größen

$$(69)\qquad \begin{cases} A^* = \frac{1}{\varkappa^2}\Big[2\delta + \varepsilon - \varepsilon^2 - 3(1+2c_3)\varepsilon\delta \\ \qquad - \left(3 + 15c_3 + \frac{15}{2}c_3^2 + 3c_4\right)\delta^2 \\ \qquad + \frac{\varkappa^2}{4} - \left(\frac{7}{4}c_3 + \frac{7}{8}c_3^2 + \frac{3}{4}c_4\right)\varkappa^2\Big] \end{cases}$$

oder zu den Frequenzen:

$$
(70)\quad \left\{\begin{aligned} E = E_i - D &- \frac{(2\pi\nu_0)^2 J}{2}\left(\frac{7}{4}c_3 + \frac{7}{8}c_3^2 + \frac{3}{4}c_4\right) \\ &+ h\nu_0\left(l+\frac{1}{2}\right)\left[1 - \frac{3}{2}x^2(1+2c_3)n(n+1)\right] \\ &+ \frac{h^2}{8\pi^2 J}(n+{}^1/_2)^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 J}x^2[n(n+1)]^2 \\ &- \frac{h^2}{8\pi^2 J}(l+{}^1/_2)^2\left(3 + 15c_3 + \frac{15}{2}c_3^2 + 3c_4\right) \end{aligned}\right.
$$

Ein Vergleich mit (59) zeigt nahezu völlige Übereinstimmung der Eigenwerte. Nur die mit x^2 behafteten Korrektionen enthalten hier $n(n+1)$ [bzw. ε' in Formel (69)] dort $(n+{}^1/_2)^2 = n(n+1) + {}^1/_4$ [bzw. ε in (58)]. *Dagegen hat sich dieser Unterschied im Hauptglied*, durch das Auftreten von $x^2/4$ in Formel (69), welches sich mit ε zu ε' vereinigt, *bereits ausgeglichen*. Das läßt darauf schließen, daß auch die noch bestehende Differenz durch die Näherungsglieder nächster Ordnung, auf welche wir durchgängig verzichtet haben, zum Ausgleich käme. In der Tat könnte man Formel (69) durch Zufügen der Beträge $\frac{\varepsilon x^2}{2}$ und $(3+6c_3)\frac{\delta x^2}{2}$ in der eckigen Klammer in (58) überführen. *Man findet also völlige Übereinstimmung beider Rechnungen auf der erreichten Stufe der Annäherung.* Doch gilt das nur für die diskreten Eigenwerte. Ein kontinuierliches Spektrum kommt in der zweiten Rechnung nicht vor, entsprechend der Tatsache, daß in der Punktmechanik bei der Oszillatorvorstellung für das Vorbeifliegen der Atome im dissozierten Zustand kein Platz ist. Dieser Unterschied muß aber bei der veränderten Betrachtungsweise noch viel mehr *als ein wesentlicher* angesehen werden, und das ist der Grund, warum man von einer Überlegenheit des Kratzerschen Ansatzes sprechen muß, obwohl sich die Rechnung mit ihm komplizierter gestaltet.[1])

1) Während der Drucklegung dieser Note ist eine Arbeit von L. Mensing (Ztschr. f. Phys. 36. S. 814. 1926) erschienen, welche mit Benutzung der Matrizenmechanik eine ähnliche Rechnung durchführt, wie die in unserem § 4. Sie kommt zu einer gleichgebauten Energieformel, berücksichtigt aber nicht den Einfluß des Störungsgliedes zweiter Ordnung, der von gleicher Größe ist wie derjenige des ersten. Auch läßt sie nicht erkennen, daß sich mit wachsender Näherung die Umwandlung von $n(n+1)$ in $(n+{}^1/_2)^2$ exakt herstellt.

Zum Schluß sei noch eine Abschätzung gerechtfertigt, die am Ende von § 1 vorgenommen wurde und die Grundlage zu der gemeinsamen Konvergenz der beiden Rechnungen lieferte. Es wurde dort gesagt, daß die Amplituden des Schwingungsvorgangs für die in Betracht kommenden Eigenschwingungen, das ist für kleine Werte l, nur im Bereich $\xi \sim x^{1/3}$ oder $\eta \sim 1$ merklich seien. Tatsächlich ergibt Formel (69) für $\eta \sim 10$ und niedrige l-Werte schon verschwindend kleine Beträge. Man könnte nun aber einwenden, daß es in der Störungsrechnung nicht bloß auf die Eigenschwingungen mit kleinem l, sondern auf alle ankomme, weil nach (49) die Summe $\Sigma c_{ik}\gamma_{ik}$ über alle Indizes k zu erstrecken ist. Dem ist aber nicht so, weil alle c_{ik}, deren Differenz $i-k$ größer als der Exponent p des Störungsglieds ist, in Strenge verschwinden. Es kommt also für die Störung der ersten Eigenschwingungen auch nur auf ihre Nachbarschwingungen an. Damit ist, wenn auch nicht in Strenge, ein mathematischer Grund für die gute Konvergenz des Verfahrens gegeben.

§ 5. Anhang über die Berechnung der in der Störungsrechnung auftretenden Integrale

In der Störungsrechnung treten immer Integrale auf über Produkte zweier mit Potenzen der Variabeln multiplizierter Eigenfunktionen. Wenigstens kommt diese Form vor, wenn sowohl die „Dichtefunktion" als die Störungsglieder sich aus Potenzen der Variabeln zusammensetzen. Solche Integrale sind uns in Formel (54) begegnet und wiederum in (66). Ihre Ausrechnung ist oft etwas mühsam und soll daher hier abgetrennt vorgenommen werden.

a) Berechnung des Integrals

$$J_{jl}^{p} = \int_0^\infty \sigma^{k+p} G_j G_l \, d\sigma \tag{54}$$

wobei nach (53)

$$G_l(\sigma) = a_l e^{-\frac{\sigma}{2}} \frac{(-1)^k}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k)}(\sigma) \tag{53}$$

und nach (37)

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k+l-\mu}}{\Gamma(k+l+1)} L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(\sigma)\, t^\mu = e^{-\sigma t}(1+t)^{k+l} \tag{37}$$

Nach der letzten Formel setze man an

$$\sum_{\mu=0}^{\infty}\sum_{\nu=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\sigma^{k+p}e^{-\sigma}\frac{(-1)^{k+l-\mu}L_{k+l}^{(k+l-\mu)}(\sigma)}{\Gamma(k+l+1)}\cdot\frac{(-1)^{k+j-\nu}L_{k+j}^{(k+j-\nu)}(\sigma)}{\Gamma(k+j+1)}d\sigma\, t^{\mu}s^{\nu}$$

$$=\int_0^{\infty}\sigma^{k+p}e^{-(1+s+t)\sigma}d\sigma\cdot(1+s)^{k+j}(1+t)^{k+l}$$

$$=\Gamma_{(k+p+1)}\cdot(1+s+t)^{-(k+p+1)}(1+s)^{k+j}(1+t)^{k+l}$$

$$=\Gamma_{(k+p+1)}\sum_{i=0}^{\infty}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{g=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^g\binom{k+j}{i}\binom{k+l}{h}\binom{k+p+g}{g}\binom{g}{n}s^{i+g-n}t^{h+n}$$

Vergleichung der Glieder $\mu=l$, $\nu=j$ rechts und links liefert mit $g-n=m$

$$J_{jl}^{p}=a_j a_l\Gamma_{(k+p+1)}\sum_{m=0}^{j}\sum_{n=0}^{l}\binom{k+j}{j-m}\binom{k+l}{l-n}(-1)^{m+n}\binom{k+p+m+n}{m+n}\binom{m+n}{n}$$

Darin führt man die Summe über m aus, indem man die endliche hypergeometrische Reihe

$$F_{(k+p+n+1,\,-j,\,k+1,\,1)}=1-\frac{(k+p+n+1)j}{1!\,(k+1)}+\frac{(k+p+n+1)(k+p+n+2)j(j-1)}{2!\,(k+1)(k+2)}-\cdots$$

in $\dfrac{\Gamma_{(k+1)}\Gamma_{(j-n-1)}}{\Gamma_{(-n-1)}\Gamma_{(k+j+1)}}$ zusammenfaßt nach einer Formel, die man z. B. in dem Handbuch der Theorie der Zylinderfunktionen von Nielsen[1]) findet. In diesem Bruch treten die Werte der Gammafunktion auch in ihren Polen auf. Man kann das be-

1) 1. Aufl. Leipzig (Teubner). S. 375. 1904.
Die benützte Formel lautet:

$$F(\alpha,\beta,\gamma,1)=\frac{\Gamma(\gamma)\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\Gamma(\gamma-\beta)}$$

seitigen, indem man alle Gammafunktionen mit verschwindendem oder negativ ganzzahligem Argument mit Hilfe von

$$\Gamma_{(1-x)} = \frac{\pi}{\sin \pi x} \frac{1}{\Gamma(x)}$$

durch solche mit positivem Argument ersetzt. Benützt man schließlich noch die bekannte Reduktionsgleichung

$$\Gamma_{(x+1)} = x\Gamma_{(x)}$$

so ergibt sich

$$J^p_{jl} = (-1)^j a_j a_l \Gamma_{(k+l)} \sum_{n=0}^{l} \binom{k+l}{l-n} \frac{(-1)^n}{n!} \binom{k+p+n}{p+n} (p+n)! \binom{p+n}{j}$$

Da nun $J^p_{jl} = J^p_{lj}$ ist, können wir ohne Beeinträchtigung der Allgemeinheit annehmen, daß $l \leqq j$ sei. Man sieht, daß wegen des letzten Binomialkoeffizienten alle Summenglieder mit $p+n<j$ verschwinden. Daher braucht die Summe nur von $n=j-p$ bis $n=l$ erstreckt zu werden.

Daraus folgt sofort für $p=0$

$$J^0_{jl} = \begin{cases} 0 \text{ für } j \neq l \\ a_l^2 \Gamma_{(k+1)} \binom{k+l}{l} \text{ für } j = l \end{cases}$$

und weil der letzte Wert aus Normierungsgründen gleich 1 sein muß, folgt

$$a_l = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l} \Gamma_{(k+1)}}} \tag{71}$$

Weiter folgt für $p>0$

$$J^p_{jl} \begin{cases} = 0 \text{ wenn } l-j+p<0, \text{ sonst} \\ = (-1)^p \sqrt{\frac{\binom{k+l}{l}}{\binom{k+j}{j}}} \sum_{n=j-p}^{l} (-1)^{n-j+p} (k+p+n) \ldots \\ (k+1+n) \binom{p+n}{j} \binom{l}{l-n} \end{cases}$$

Diese Summe läßt sich wohl nicht mehr vereinfachen, bedenkt man aber, daß k nach (36) eine Zahl von der Größenordnung

$\frac{1}{\varkappa} \sim 100$ ist, daß dagegen l, j und p (p läuft bei uns zwischen 1 und 5) von der Ordnung 1 sind, so sieht man, daß es zweckmäßig ist, sie nach fallenden Potenzen von k zu ordnen. Man erhält nach einiger Rechnung

$$
(72)\quad \left\{\begin{aligned}
&J^p_{jl} = k^p (-1)^{j-l} \sqrt{\frac{\binom{k+l}{l}}{\binom{k+j}{j}}} \left\{ \binom{p}{l-j+p} \right. \\
&+ k^{-1} p \left[l \binom{p+1}{l-j+p} + \frac{p+1}{2} \binom{p}{l-j+p} \right] \\
&+ k^{-2} \frac{(p-1)p}{2} \left[l(l-1) \binom{p+2}{l-j+p} + l(p+2) \binom{p+1}{l-j+p} \right. \\
&\quad \left. + \frac{(p+1)(3p+2)}{12} \binom{p}{l-j+p} \right] \\
&\left. + \dots \right\}
\end{aligned}\right.
$$

Die Größenordnung von J^p_{jl} ist demnach $\left(\frac{1}{\varkappa}\right)^{p+\frac{l-j}{2}}$. In den Summen der Formeln (55) ist außerdem $(\varkappa^2 B_j)^p$ nach (52) von der Ordnung $\varkappa^p$. Die Summenglieder dort tragen also alle im selben Maß zu den Werten (56) und (57) bei.

b) Berechnung des Integrals

$$
(66)\qquad J^p_{jl} = \int_{-\infty}^{+\infty} \eta^p F_j F_l \, d\eta
$$

wobei

$$
(62)\qquad F_l = \frac{1}{\sqrt{2^l \, l! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} H_l(\eta)
$$

und

$$
(63)\qquad \sum_{l=0}^{\infty} \frac{H_l(\eta)}{l!} t^l = e^{x^2} e^{-(t-x)^2}
$$

Man findet mit Hilfe von (63)

$$
\sum_{j=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta^p H_j(\eta) H_l(\eta) e^{-\eta^2} d\eta}{\sqrt{2^{j+l} \cdot j! \, l! \, \pi}} \sqrt{\frac{2^{j+l}}{j! \, l!}} s^j t^l
$$

$$
= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{2st} \int_{-\infty}^{+\infty} [x+s+t]^p e^{-x^2} dx
$$

Schreibt man

$$K_n = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^n e^{-x^2} dx = \begin{cases} \frac{1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (n-1)}{2^{n/2}} & \text{für } n = 2m \\ 0 & \text{für } n = 2m+1 \\ 1 & \text{für } n = 0 \end{cases}$$

und setzt wieder $j \geqslant l$ voraus, was wegen $J^p_{jl} = J^p_{lj}$ zulässig ist, so ergibt sich

$$(73)\quad J^p_{jl} = \sqrt{\frac{j!\,l!}{2^{j+l}}} \sum_{h=0}^{\frac{l-j+p}{2}} \frac{2^{l-h}}{(l-h)!} \binom{p}{j-l+2h} \binom{j-l+2h}{j-l+h} K_{l-j+p-2h}$$

Man erhält, wie es sein soll, für $p = 0$

$$J^0_{jl} = \begin{cases} 0 \text{ für } j \neq l \\ 1 \text{ für } j = l \end{cases}$$

Ferner zeigt sich für $p > 0$

$J^p_{jl} = 0$ wenn $l - j + p < 0$ (weil dann kein Summenglied vorhanden ist). Ebenso verschwindet J^p_{jl} wenn zwar $l - j + p > 0$ aber ungerade, weil für ungerade n alle K_n verschwinden.

Manch freundlichen Rat bei der Durchführung der Arbeit verdanke ich Herrn Professor Schrödinger; die Möglichkeit, überhaupt in engerer Fühlung an seinen Arbeiten teilzunehmen, dem großzügigen Stipendium des International Education Board, dem auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

Das Intensitätenproblem der Bandenlinien wird in einer anschließenden Note behandelt werden.

Zürich, Physik. Institut der Universität, April 1926.

(Eingegangen 27. April 1926)

4. *Der Zeemaneffekt im Palladiumspektrum; von Marie Lewitsky*

(Hierzu Tafel VII)

Im Jahre 1914 habe ich in Göttingen bei Prof. W. Voigt eine Untersuchung des Zeemaneffekts im Palladiumspektrum ausgeführt. Die Arbeit wurde während des Krieges russisch publiziert.[1]) In letzter Zeit ist die Frage des Palladiumspektrums wieder erhoben worden[2]), und ich glaubte deshalb, daß es von Nutzen sein würde meine damaligen Resultate auch deutsch mitzuteilen.

Die Untersuchung wurde mit dem großen Rowlandschen Gitter ausgeführt, welches im Göttinger Physikalischen Institut aufgestellt ist. Das Palladiumspektrum erhielt ich entweder mittels eines Palladiumbogens, der zwischen zwei mit Palladiumchlorürlösung befeuchteten Kohlenstäbchen gebildet wurde, oder mittels eines Palladiumfunkens zwischen Palladiumblättchen. Zuerst wurde das Spektrum ohne Magnetfeld photographiert und die Funken und Bogenlinien nach den Tabellen von Exner-Haschek und H. Kayser[3]) festgestellt.

Am Anfang der Arbeit erwies es sich, daß die Brennlinie des Gitters sich etwas verschob. Dieser Umstand erforderte eine neue Aufstellung des Gitters, welche mittels mehrmaligen sorgfältigen Photographierens der Quecksilber- und Eisenlinien kontrolliert wurde. Das Photographieren jeder Linie wurde fünf oder sechs mal über jeden Millimeter längs der Normale zur Brennlinie von beiden Seiten des vorigen Brennpunktes gemacht, bis der richtige Brennpunkt gefunden und dadurch die neue Brennlinie festgestellt wurde.

Das Magnetfeld wurde durch einen Du-Bois-Elektromagnet hervorgerufen. Die Feldstärke war meistens bei 2 mm Polabstand

1) Journ. d. Russ. Phys. Ges. 48. S. 193. 1916.

2) C. S. Beals, Proceed. Roy. Soc. London 109. S. 369. 1925; K. Bechert und M. A. Catalán, Ztschr. f. Phys. 35. S. 449. 1926.

3) H. Kayser, Abhandl. d. deutsch. Akad. Berlin 1897.

gleich $36—40 \cdot 10^3$ Gauss; in einigen Fällen wurde sie bis $48 \cdot 10^3$ Gauss erhöht. Die Feldstärke ermittelte ich nach der Zerlegung der Zinklinie 4680,42 A.-E. mit Hilfe der Cottonschen Zahl[1])

$$\delta\lambda = (\pm 2{,}16)\lambda^2 \text{ bei } H = 23010 \text{ G.}$$

Bei der Berechnung von $\delta\lambda$ für Palladiumlinien wurde das Feld immer gleich $H = 23010$ G. vorausgesetzt. In den Größen $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ der folgenden Tabellen ist λ in Zentimetern ausgedrückt.

Beobachtet und gemessen wurde stets der transversale Zeemaneffekt. Indem man einen Kalkspatrhomboeder vor den Spalt setzte, konnte man die p- und s-Komponente getrennt erhalten. Die in folgenden Tabellen angegebene Form dieser Komponenten ist auf diese Weise gefunden.

Die meisten Linien des Palladiumspektrums geben in erster Ordnung ein Triplet, welches aber oft eine nicht normale Intensitätsverteilung besitzt. In höheren Ordnungen sieht man, daß die meisten Triplets eine viel kompliziertere Zerlegung darstellen. Alle Triplets kann man in drei ziemlich deutlich getrennte Klassen teilen: scharfe Triplets, ziemlich scharfe und diffuse. Die letzten zwei Klassen sind gewöhnlich kompliziert.

Nach den Triplets gehen die Zerlegungen, die in grober Form als Quadruplets aussehen. Es gibt zwei Klassen von „Quadruplets". Die ersten (Typus A) sind wirklich vier getrennte Linien. Die anderen (Typus B) stellen in der p-Komponente zwei ziemlich scharfe Linien, in der s-Komponente zwei diffuse Streifen dar, die in Wirklichkeit viele schmale Linien enthalten. Nur in wenigen Fällen gelang es, diese feinen Linien deutlich zu beobachten und zu messen.

Von den komplizierteren Zerlegungen konnte ich nur folgende messen:

(1) 4170,02 Å.-E.

In erster Ordnung hat die Zerlegung die Form von Fig. 2.[2]) In höheren Ordnungen bemerkt man, daß die stärkeren Linien

1) A. Cotton, Le Radium 8. S. 33. 1911.

2) Fig. 2—6 sind die vergrößerten Aufnahmen, welche von meinen Göttinger Platten in Leningrad gemacht sind.

zusammengesetzt sind. Die volle Zerlegung scheint die Form der Fig. 1 zu haben. Die Platte mit dieser Linie ist leider verdorben und ich kann hier die Aufnahme dieser Zerlegung nicht wiedergeben. Die Messungen ergaben:

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität
a_s	2,261	7
d_s	1,622	2
b_p'	1,09	5
b_p''	0,933	5
e_s	0,54	1
c_s'	—	4
c_p	0	10

(2) 3719,09 Å.-E.

Dieselbe Zerlegung wie die vorhergehende (vgl. Fig. 2).

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität
a_1, a_2 } s	1,47	6
d_s	0,98	2
b_1, b_2 } p	0,49	7
e_s	—	1
c_p	0	10

(3) 3258,91 Å.-E.

Wahrscheinlich dieselbe Zerlegung.

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda^2}{\lambda^2}$	Intensität
a_s	1,82	4
d_s	1,16	2
b_p	0,675	5
e_s	—	1
c_p	0	6

Ähnliche Zerlegung haben auch die Linien 3142,92, 2956,4, 2658,85, 2408,79. Sie sind unten in der Tabelle der Triplets gegeben.

(4) 2857,81 Å.-E.

Diese Zerlegung stellt den deutlichsten Typus B dar (vgl. Fig. 3).

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität
s_0	0	1
s_1	0,485	1
s_2; p	0,970	2; 8
s_3	1,455	2
s_4	1,940	2
s_5	2,425	2
s_6	—	1

(5) 3114,17 Å.-E. (6) 3028,03 Å.-E.

Die Zerlegung dieser Linien stellt die zusammengesetzten Triplets dar, welche für die Messung zugänglich waren.

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität	Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität
p	0,22	8	p	0,216	6
s_1	0,88	4	s_1	0,864	3
s_2	1,10	4	s_2	1,08	3
s_3	1,32	4	s_3	1,30	3
s_4	1,54	4	s_4	1,51	3

(7) 4553,14 Å.-E.

Diese Linie gibt eine im Palladiumspektrum besondere Zerlegung: einen breiten s-Streifen mit einem Bündel von vier ziemlich scharfen p-Linien (Fig. 4).

Komponente	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Intensität
p_1	0,3665	2
p_2	1,0995	2
s	1,789	1
		Am Rande des s-Streifens

Erste Klasse der Zerlegungen: „Triplets“

λ	$\pm \frac{\delta\lambda_s}{\lambda^2}$	Bemerkung
4516,37	0,738	Etwas diffus, wahrscheinlich zusammengesetzt.
4226,89	0,986	In dritter Ordnung bemerkt man, daß jede Linie in zwei Linien zerfällt; p-Komponente ist schwächer als s-Komponenten.
4268,40	—	Zu schwach zu messen.

λ	$\pm \frac{\delta \lambda_s}{\lambda^2}$	Bemerkung
4213,16	1,080	Schwach im Salzdampf und sehr stark im Metallfunken. In dritter Ordnung sieht es zusammengesetzt aus.
4087,49	0,908	Diffus. In zweiter Ordnung 6 Komponenten, es sind wahrscheinlich 12.
3958,80	1,072	*p*-Komponente sieht als ein Triplet aus.
3894,39	1,578	Etwas diffus. Wahrscheinlich besteht jede *s*-Komponente aus 2 und *p*-Komponente aus 4 Linien.
3738,99	0,890 (0,899)	Alle Komponenten gleich stark. Etwas unsymmetrisches Triplet.
3694,83	1,289	Alle Komponenten gleich stark; *p*-Komponente ist ein Triplet, jede *s*-Komponente besteht aus 4 Linien.
3628,20	—	Zu schwach.
3609,70	1,072	Etwas diffus. Wahrscheinlich Komplex (Fig. 5).
3571,34	0,530	
3553,21	1,107	Jede *s*-Komponente enthält 2 Linien.
3517,11	0,999	*p* Komponente ist fast halb so stark als die *s*-Linien; *p*-Komponente sieht als ein Triplet aus, jede *s*-Komponente als ein Duplet.
3489,92	1,207	Scharf.
3481,34	1,012	*p*-Komponente enthält 3, jede *s*-Komponente 2 Linien.
3451,52	1,566	Scharf.
3441,61	1,130	Wahrscheinlich ein Sextet.
3433,62	1,185	Typus von der Linie 4170,02.
3404,80	1,174	Diffus, wahrscheinlich komplex.
3373,13	1,423	*p*-Komponente enthält 3, jede *s*-Komponente 2 Linien.
3346,26	—	Zu schwach zu messen. Unsymmetrische Intensität.
3287,38	1,836	Diffus und komplex.
3267,50	1,267	Scharf.
3242,91	1,304	*p*-Komponente ist schwächer als *s*-Komponenten.
3142,93	1,395	Wahrscheinlich Typus 4170,02.
3132,62	—	Zu schwach. Sehr breite Zerlegung.
3114,17	1,270	6 oder 10 Linien.
3065,43	1,296	Diffus. Zusammengesetzt.
3050,28	—	Zu schwach. Wahrscheinlich Typus 4170,02.
3028,03	1,300	6 oder 10 Komponenten.
3021,86	1,530 1,500	*s*-Komponente von kürzerer Wellenlänge ist geschwächt.
3020,80	1,532 1,380	*s*-Komponente von größerer Wellenlänge ist geschwächt (vgl. Taf. VII, Fig. 6).
3009,88	1,630	Beobachtet nur im Metalldampf.

λ	$\pm \frac{\delta\lambda_1}{\lambda^2}$	Bemerkung
2999,67	1,725	Asymmetrische Intensität. Anomale Polarisation: s-Komponente in der Mitte, die äußeren Linien sind p-Komponenten.
2968,37	1,023	Scharf.
2956,60	—	Zu schwach. Breite Zerlegung, wahrscheinlich Typus 4170,02.
2922,60	1,689	Zusammengesetzt.
2880,7	1,780	Beobachtet nur im Salzdampf, im Metall fehlt. Diffus.
2878,12	—	Zu schwach. Diffus, wahrscheinlich komplex.
2854,70	1,224	Ziemlich scharf; s-Komponenten enthalten feine Linien.
2841,13	0,805	Etwas diffus.
2801,65	—	Zu schwach.
2800,75	1,759	Diffus.
2788,02	1,334	Scharf. Geschwächt.
2779,79	—	Zu schwach. Breite Zerlegung.
2776,95	—	Zu schwach. Viel schwächer als in Tabellen.
2763,17	1,582	Alle Komponenten sind gleich stark.
2739,60	1,440	Diffus. Alle Komponenten sind gleich stark. Komplex.
2731,90	—	Zu schwach; diffus.
2714,99	1,100	Etwas diffus.
2709,25	1,230	Dasselbe.
2702,48	1,778	Scharf.
2688,63	1,090	Etwas diffus.
2687,75	1,150	Wahrscheinlich 6 Komponenten.
2679,69	—	Zu schwach und diffus.
2677,66	—	Dasselbe.
2658,85	1,650	Diffus; p-Komponente enthält 3 Linien; ähnelt Typus 4170,02.
2657,68	1,149	Ziemlich scharf.
2636,02	1,366	Nur im Funken; diffus und komplex.
2630,40	1,277	Scharf.
2629,10	—	Zu schwach.
2620,34	1,471	Scharf.
2609,94	—	Zu schwach; ziemlich scharf.
2605,77	1,222	Etwas diffus.
2593,33	1,908	Quintet oder noch mehr Komponenten.
2583,94	1,060	Ziemlich scharf.
2577,17	—	Zu schwach und diffus.
2576,48	1,358	Etwas diffus.
2575,55	1,290	Sehr diffus. Verstärkt.
2569,65	1,245	Scharf.
2565,60	1,189	Scharf.
2551,93	1,127	Ziemlich scharf.
2550,73	1,080	Wahrscheinlich komplex.
2539,53	—	Zu schwach und diffus.
2537,22	—	Zu schwach.
2536,86	—	Zu schwach.

λ	$\pm \frac{\delta\lambda_s}{\lambda^2}$	Bemerkung
2521,20	1,140	Scharf.
2518,35	1,150	Scharf.
2514,56	1,528	Scharf.
2505,82	1,569	Ziemlich scharf, wahrscheinlich komplex.
2498,90	1,227	Etwas diffus. Komplex.
2496,78	1,090	Ziemlich scharf. Geschwächt.
2489,01	1,324	Etwas diffus.
2486,61	1,313	Ziemlich scharf.
2482,79	1,170	Ziemlich scharf.
2479,20	1,250	Sehr diffus und mit Schatten bei größeren Wellenlängen versehen. Verstärkt.
2477,11	0,898	Scharf.
2472,63	(0,62)	Sehr enge und diffuse Zerlegung. Komplex.
2471,36	1,506	Etwas diffus; p-Komponente enthält zwei Linien.
2470,14	1,230	Wenigstens ein Quintet.
2457,84	1,120	Scharf.
2457,37	1,115	Scharf.
2451,20	—	Zu schwach; wahrscheinl. zusammengesetzt.
2448,65	1,460	Scharf. Unsymmetrische Intensität; s-Komponente von kleineren Wellenlängen geschwächt. Komplex.
2446,25	1,371	Diffus.
2437,97	2,360	Wahrscheinlich Typus 4170,02.
2435,40	1,322	Wahrscheinlich komplex.
2433,19	1,401	Scharf.
2431,02	—	Zu schwach und diffus.
2426,95	1,140	Diffus. Anomale Polarisation: s-Komponente in der Mitte.
2426,27	—	Zu schwach; diffus.
2424,57	—	Zu schwach. Anomale Polarisation: s-Komponente in der Mitte.
2418,80	1,264	Etwas diffus.
2408,79	—	Unsymmetrische Intensität. Breite und unscharfe Zerlegung.
2406,83	—	Diffuse und sehr enge Zerlegung.
2391,53	—	Zu schwach.
2388,37	1,300	Ziemlich scharf. Wahrscheinlich komplex.
2382,62	1,557	Diffus.
2362,39	1,389	Ziemlich scharf.
2357,4	—	Zu schwach.
2351,93	—	Zu schwach und diffus.
2336,67	1,320	Zusammengesetzt.
2331,51	—	Sehr diffus.
2331,49	1,18	Scharf.
2302,10	—	Zu schwach; wahrscheinlich komplex.
2296,60	1,796	Diffus. Komplex.
2223,80	—	Zu schwach. Breite Zerlegung.
2198,70	—	Zu schwach.

Zweite Klasse der Zerlegungen: „Quadruplets"

λ	$\pm \frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$	Bemerkung
4473,74	1,13 *s* 0,92 *p*	Typus *B*; *s*-Komponente stellt zwei diffuse Streifen dar, in welchen 4 oder 5 schmale Linien bemerkbar sind. Nicht weniger als 10 Glieder.
4886,61	—	Zu schwach und diffus zu messen; *s*- und *p*-Aufnahmen geben zwei Linien.
3832,50	1,40 *s* 0,922 *p*	Beobachtet nur im Funken. Eine besondere Form der Zerlegung: *s*-Komponenten sind zwei Streifen, welche viel stärkere Ränder haben; wie *s*, so auch *p*-Komponente scheint viele feine Linien zu enthalten.
3802,64	*s* zu schwach 1,123 *p*	Typus *B*.
3799,36	1,40 *s* 0,871 *p*	Typus *B*. Wenigstens 12 Linien.
3690,57	0,922 *s* 0,830 *p*	Typus *B*.
3596,80	*s* zu schwach 0,923 *p*	Dasselbe.
3508,10	—	Zu schwach.
3460,90	1,12 *s* 0,922 *p*	Typus *B*; 10 oder 12 Linien.
3421,41	1,081 *s* 0,339 *p*	In erster Ordnung sieht als ein Triplet aus; die innere Linie gibt in höheren Ordnungen zwei scharfe Linien. In den *s*-Komponenten bemerkt man viele feine Linien.
3419,70	—	Zu schwach zu messen.
3383,0	—	
3327,37	1,13 *s* 0,54 *p*	Wahrscheinlich Typus *B*.
3302,31	1,430 *s* 0,868 *p*	Dasselbe.
3272,70	1,32 *s* 0,833 *p*	Dasselbe.
3251,79	0,658 *s* 0,418 *p*	Sehr diffuse Zerlegung.
3248,13	—	Zu schwach. Beobachtet nur im Bogen.
3219,10	*s* zu schwach 0,622 *p*	Wahrscheinlich Typus *B*.
3162,08	*s* zu schwach 0,637 *p*	Dasselbe.
3179,55	—	Zu schwach.
3170,39	—	Zu schwach.
3155,72	0,820 *s* 0,380 *p*	Nur im Metalldampf.
3122,92	*s* zu schwach 0,740 *p*	
3078,45	—	Zu schwach.

λ	$\pm \frac{\delta \lambda}{\lambda^2}$	Bemerkung
3069,30	0,740 *s* 0,320 *p*	Beobachtet nur im Metalldampf.
3059,55	0,869 *s* 0,847 *p*	Beobachtet nur im Salzdampf.
3036,22	0,74 *s* 0,46 *p*	Nur im Metalldampf.
3032,82	1,108 *s* 0,820 *p*	Typus *B*. Schwach im Salz, viel stärker im Metalldampf.
3002,76	1,30 *s* 0,925 *p*	Typus *B*; 10 einzelne Linien. Viel stärker als bei Exn.-Hasch.
2975,75	—	Zu schwach.
2954,49	*s* zu schwach 0,922 *p*	Schwach im Salz-, viel stärker im Metalldampf.
2895,42	—	Zu schwach.
2893,20	—	Zu schwach; sehr enge Zerlegung.
2857,81	1,35 *s* 0,970 *p*	Beobachtet nur im Metallfunken. Viel stärker als bei Exn.-H. Typus *B*.
2840,00	—	Zu schwach.
2837,75	—	Zu schwach.
2814,09	—	Zu schwach.
2802,87	1,15 *s* 0,985 *p*	Vier scharfe Linien.
2727,02	1,756 *s* 1,070 *p*	Diffus.
2714,40	1,07 *s* 0,749 *p*	Beobachtet nur im Metalldampf.
2698,63	—	Zu schwach.
2684,07	—	Zu schwach.
2649,58	0,914 *s* 0,60 *p*	*s*-Komponente hat in Wirklichkeit 4 Linien.
2642,80	—	Zu schwach. Typus *B*.
2613,51	1,12 *s* 0,720 *p*	Typus *B*.
2544,91	1,164 *s* 0,99 *p*	Beobachtet nur im Metalldampf.
2534,66	1,20 *s* *p* zu schwach	Diffus, wahrscheinlich komplex.
2454,83	0,650 *s* 0,380 *p*	Ähnelt Typus *B*.
2401,55	—	Zu diffus.
2377,98	—	Zu schwach.
2372,21	*s* zu schwach 0,870 *p*	
2368,00	1,23 *s* 0,99 *p*	Vier scharfe Linien.
2357,69	—	Zu schwach.
2351,40	0,970 *s* *p* unmerkbar	Sehr breite Komponenten.
2308,68	—	Zu schwach.
2299,50	—	Zu schwach.
2274,54	—	Zu schwach.
2214,11	—	Zu schwach.

Unzerlegt blieben folgende deutlich sichtbare Linien:

λ	Bemerkung
3468,72	Vielleicht ein enges Triplet.
3380,83	Beobachtet nur im Metalldampf. Vielleicht ein Triplet.
2852,20	Verbreitung.
2637,18	Verbreitung.
2628,34	Diffuse und sehr enge Zerlegung. In vierter Ordnung p-Komponente ähnelt einem Quintet, s-Komponente ist unmerkbar.
2414,81	s-Komponente ist unmerkbar; p-Komponente sieht in vierter Ordnung als ein Streifen mit größerer Intensität in der Mitte aus.

Unsymmetrische Zerlegungen

Es wurden einige Fälle der asymmetrischen Intensität im Transversaleffekt beobachtet. Besonders merkwürdig sind die Paare von Triplets:

2630,40 und 2629,10. Die benachbarten s Komponenten dieser Linien sind geschwächt. Asymmetrie der Abstände ist nicht größer als 6 Proz.

3020,80 und 3021,86 (Fig. 6). Dasselbe. Die Asymmetrie in den Abständen von s-Komponenten beträgt in 1. Linie fast 10 Proz., in zweiter kaum 3 Proz.

2448,23 und 2446,80. Dasselbe. Diese Linien sind wahrscheinlich auch von den Linien 2445,65 und 2446,25 beeinflußt.

Alle diese Paare stellen ohne Zweifel einen Fall der gekoppelten Linien dar, welcher von W. Voigt[1]) theoretisch untersucht wurde. Die Unterbrechung meiner Arbeit gestattete es nicht die Zerlegbarkeit dieser Linien bei verschiedenen Feldstärken zu untersuchen.

Die Größe $\frac{e}{cm}$ berechnete sich aus den scharfen Triplets zwischen 1,48 und $1{,}88 \cdot 10^7$; in meisten Fällen erwies sie sich gleich $1{,}83 \cdot 10^7$.

Es ist vielleicht bemerkenswert, daß die scharfe Triplets fast immer die Größe $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ beinahe gleich 1 haben. Ziemlich scharfe Triplets haben $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ meistens zwischen 1,2 und 1,3; diffuse Triplets haben $\frac{\delta\lambda}{\lambda^2}$ in meisten Fällen größer als 1,4.

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 41. S. 403. 1913; 42. S. 210. 815. 1913.

Trägt man die Schwingungszahlen der scharfen Triplets als Ordinaten, die ganze Zahlen 0, 1, 2, ... als Abszissen, so kann man eine glatte Kurve erhalten, aus welcher die Wellenlängen bis 0,1 Å.-E. und noch weiter unterhalb dieser Zahl sich berechnen lassen.

Für die Seriengruppen, welche H. Kayser[1]) für Palladium gegeben hatte, wird der Prestonschen Regel nicht bestätigt.

Die Rungesche und Ritzsche Regeln scheinen für die komplizierteren gemessenen Zerlegungen ziemlich gut befriedigt zu sein.

Leningrad-Sosnowka, Phys.-Techn. Röntgeninstitut.

1) H. Kayser, a. a. O.

(Eingegangen 20. April 1926)

5. *Über die Unabhängigkeit des Funkenpotentials von der Temperatur;* *von B. Frey*

Burton[1]) hat kürzlich gefunden, daß das Funkenpotential eine Funktion der Temperatur sei. Bei einer Kühlung auf — 190° C mißt Burton eine Funkenpotentialkurve, deren Minimum bei etwa 505 Volt liegt, für Zimmertemperatur (17° C) eine solche, mit einem Minimum von 416 Volt und bei 200° C erreicht er einen Tiefstwert von 346 Volt. Zu diesen Minima gehören die Drucke 1,3 mm, 2,2 mm bzw. 3,5 mm Hg. Mit andern Worten: die Messungen von Burton ergeben, daß beim Übergang von Zimmertemperatur zur Temperatur der flüssigen Luft, das Minimum neben einer Erhöhung von 89 Volt noch eine Verschiebung von 2,2 mm zu 1,3 mm Druck erleidet.

Die Abhängigkeit des Funkenpotentials vom Gasdruck und vom Elektrodenabstand wurde schon oft für verschiedene Gase untersucht, wobei das Paschensche Gesetz für konstante Gasreinheit immer sehr gut erfüllt gefunden wurde. Speziell für Luft wurde das Gesetz von E. Meyer[2]) mit großer Genauigkeit bestätigt, da er besonderen Wert darauf legte, daß die Gasfeuchtigkeit bei sämtlichen Messungen vollständig konstant war. Auf diese Weise maß er in Luft bei Zimmertemperatur ein Minimum von 327 Volt, das für mehrere Elektrodenabstände völlig konstant blieb.

In einer anderen Arbeit untersucht E. Meyer[3]) den Feuchtigkeitseinfluß auf das Funkenpotential. Hier wird gezeigt, daß es einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt gibt, der eine minimale Durchschlagsspannung bedingt. Größere, sowie geringere Feuchtigkeitsgehalte bewirken sofort starke Potentialerhöhungen.

1) E. F. Burton, Phil. Mag. (6) 1. S. 219. 1926.
2) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.
3) E. Meyer, Ann. d. Phys. 65. S. 335. 1921.

Nach der Arbeit von Burton würde nun das Paschensche Gesetz für ein und dasselbe Gas nur für eine bestimmte Temperatur gelten können. Im Sinne dieses Gesetzes ist nämlich bei der Kühlung infolge der damit verbundenen Dichteänderung, wohl eine Verschiebung des Minimums nach kleineren Drucken im Verhältnis der Dichtezunahme zu erwarten, jedoch *keine* Potentialerhöhung.

Auffallend an der Arbeit von Burton ist die Tatsache, daß seine Potentiale bei keiner Temperatur die von E. Meyer gemessenen und von anderen Autoren wieder reproduzierten Werte erreichen, sondern stets um ganz beträchtliche Beträge darüber liegen. Es ist nach den Versuchen von E. Meyer sehr unwahrscheinlich, daß sich z. B. die große Differenz zwischen den Minima von Meyer und Burton bei Zimmertemperatur durch die Annahme erklären läßt, daß Burton mit P_2O_5 eine Gastrockenheit erreicht hat, die ein Minimumpotential von über 400 Volt bedingen würde. Auch das Kohlendioxyd kann hierfür nicht verantwortlich gemacht werden, da nach Meyer der Einfluß dieses Gases, in den Mengen, wie es in Luft enthalten ist, vollständig innerhalb der Meßfehler liegt.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, ob die von Burton gemessene Temperaturabhängigkeit des Funkenpotentials nicht einfach durch eine Veränderung des Gasinhalts, speziell durch veränderte Feuchtigkeit zu erklären sei.

Der elektrische Teil der Apparatur ist derselbe, wie bei E. Meyer.[1]) Die Elektroden sind zwei in Ebonit eingefaßte Messingplatten, die durch einen planparallelen 5 mm dicken Ebonitring distanziert werden, der auch gleichzeitig dazu dient, ein homogenes Feld auszublenden. Die beiden Elektroden sind in ein Glasgefäß eingesetzt, wie Fig. 1 zeigt.

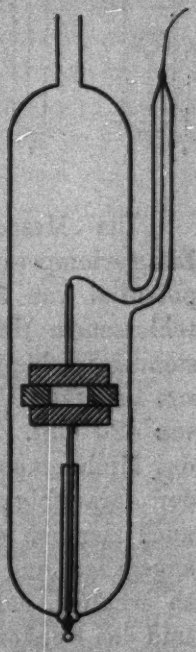


Fig. 1

Die elektrischen Zuführungen bestehen aus eingeschmolzenen Platindrähten. Das Gefäß ist so konstruiert, daß es ohne

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919.

weiteres bis weit über die Elektroden in flüssige Luft eingetaucht werden kann. In den beiden, aus Fig. 2 ersichtlichen U-Rohren U_1 und U_2 wird mit Hilfe von flüssiger Luft das Gas vor dem Eintritt zur Funkenstrecke gut getrocknet. Das große P_2O_5-Rohr R dient als Gasreservoir. Mit Hilfe einer Gaede-Kapselpumpe und einer Quecksilberdampfstrahlpumpe kann die Apparatur auf weniger als $^1/_{1000}$ mm Hg ausgepumpt werden.

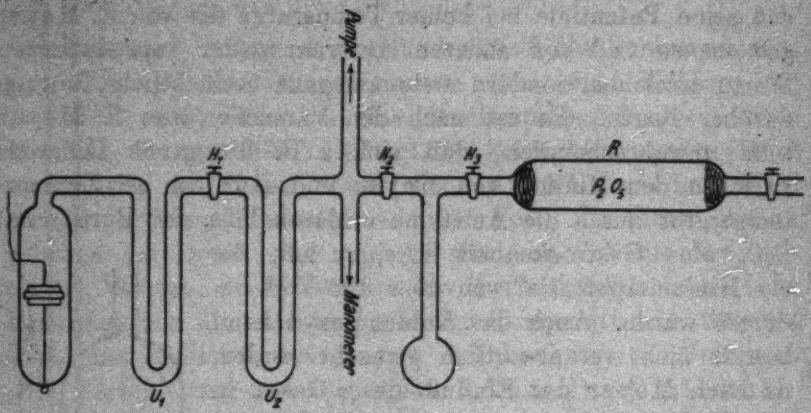


Fig. 2

Die Messung erfolgte folgendermaßen: Nachdem bei Zimmertemperatur vorerst das von E. Meyer erreichte Minimumpotential von 327 Volt sich eingestellt hatte, wurde bei geschlossenem Hahn H_1 das Gefäß mit der Funkenstrecke vollständig in flüssige Luft eingetaucht[1]); nach einer Trockenzeit von ungefähr $^1/_2$ Stunde ergab sich dann ein Funkenpotential von 420 Volt. Dieser Vorversuch ergab einen ungefähren Wert des Minimumpotentials bei höchster Trockenheit, der sich, bei der darauffolgenden Bestimmung der ganzen Kurve $V = f(p)$, auch ziemlich gut bestätigte. Die Kurvenwerte, die in Tab. 1 angegeben und in Fig. 3 als Kurve dargestellt sind, wurden so erhalten, daß man zuerst einen bestimmten Punkt einstellte und das Funkenpotential bestimmte, dann ein wenig auspumpte und wieder maß usf. Während des ganzen Versuches war das Gefäß mit der Funkenstrecke vollständig in flüssige Luft eingetaucht.

1) U_1 und U_2 befanden sich ebenfalls in flüssiger Luft.

Tabelle 1

Zeit der Kühlung	Druck p in mm Hg	Potential V					
40 Min.	0,685	460	455	456	456		
	0,600	448	448	448			
	0,565	439	439	439			
	0,515	435	432	432	432		
	0,495	432	433	430	430		
	0,445	430	416	416	425		
	0,420	420	430	416	420	415	416
1 Std. 50 Min.	0,377	448	426	435	415	431	427
2 „ 50 „	0,308	445	455	442	440	440	430

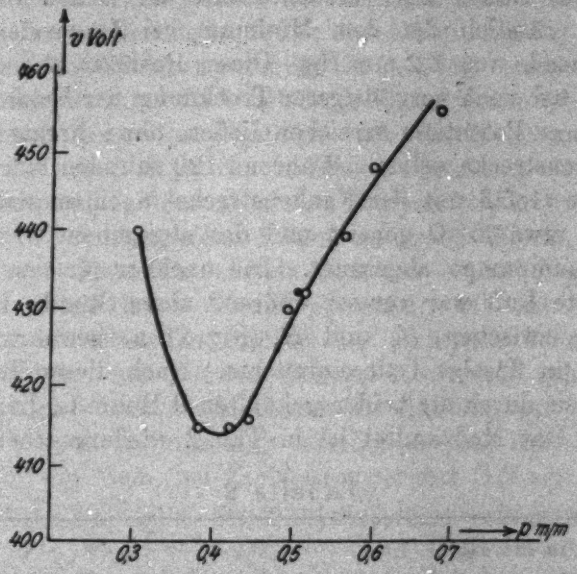


Fig. 8

Bei der großen Trockenheit, die durch die Kühlung des ganzen Gefäßes auf die Temperatur der flüssigen Luft erreicht wurde, war es nicht möglich, ganz die übliche Meßgenauigkeit von $\pm$ 1 Volt zu erreichen, da sich verhältnismäßig große Funkenverzögerungen[1]) einstellten. Dieses kam dadurch zum Ausdruck, daß die Ausschläge am Galvanometer ziemlich groß wurden. Die so bestimmten Einzelpotentiale können infolge-

1) Als Funkenpotential wurde stets der niedrigst beobachtete Wert angesprochen und in die Kurve eingetragen. E. Meyer, Ann. d. Phys. 65. S. 336. 1921.

dessen um schätzungsweise 5—10 Volt zu hoch sein. Die Lage des Minimums ist aus der Kurve ziemlich genau zu bestimmen; es liegt bei 415 Volt und bei einem Druck von etwa 0,4 mm Hg. Wurde zur Kontrolle am Schluß der Messung die flüssige Luft von der Funkenstrecke weggenommen, so stellte sich nach kurzer Zeit das übliche Minimum von 327 Volt wieder ein.

Ein neuer Versuch, bei dem nicht das Gefäß mit der Funkenstrecke, sondern nur das daran angeblasene U_1-Rohr gekühlt wurde, ergab nun, daß das Minimumpotential im Verlauf von 12stündiger Kühlung von 327 Volt auf 370 Volt anstieg. Während der ganzen Dauer des Versuches war der Druck vollständig konstant, nämlich der dem Minimum bei Zimmertemperatur entsprechende von 1,2 mm Hg. Dieses Resultat ließ erwarten, daß sich bei noch sorgfältigerer Trocknung der Funkenstrecke noch höhere Potentiale erreichen ließen, ohne direkte Kühlung der Funkenstrecke selbst. Während 120 Stunden wurde daher das ganze Gefäß mit der Funkenstrecke in einem elektrischen Ofen auf etwa 60° C geheizt und das abgegebene Gas mit der Hochvakuumpumpe abgesaugt. Die nachher für den Versuch verwendete Luft war vorerst während einer Stunde in einem Kölbchen zwischen H_3 und H_2 (Fig. 2) aufbewahrt worden, das ganz in flüssige Luft eintauchte. Nach dieser Trocknung gelangte sie durch die beiden gekühlten U-Rohre in die Funkenstrecke. Das Meßresultat ist in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Druck p in mm Hg		V
1,28		400 390 400 400 400
	10 Min. gewartet	400 400 400
	15 „ „	391 392 391
	10 „ „	394 394 395
	Fl. Luft nachgefüllt u.	
	$1^1/_2$ Std. gewartet	400 400 400 404
1,28	15 Min. „	401 401 404 404
Etwas ausgepumpt:		
1,1		403 408 408 408
	15 Min. gewartet	404 404 409 408
Gas eingelassen:		
2,0		420 421 420 422
ausgepumpt:		
1,35		400 400 405 405

Aus diesem Versuch geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß man durch wirklich gründliche Trocknung fast genau dasselbe Minimumpotential, etwa 400 Volt, erhält, wie durch Kühlung der ganzen Funkenstrecke (415 Volt). Wurde nun, um diesen Schluß zu kontrollieren, der Hahn H_1 geschlossen, und das Funkengefäß selbst ganz in die flüssige Luft eingetaucht, d. h. also, wurde dafür gesorgt, daß die Dichte des Gases fast konstant blieb, so stieg das Funkenpotential jetzt nur noch von 400 auf 414 Volt, welcher Wert wieder in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem früher erhaltenen Minimum bei der Temperatur der flüssigen Luft (415 Volt) ist.

Aus dieser Messung ist ferner ersichtlich, daß bei Zimmertemperatur das Minimumpotential in äußerst trockener Luft und schwach feuchter Luft bei demselben Drucke liegt.

Rechnet man die Gasdichte für die Temperatur der flüssigen Luft aus, unter der einfachen Annahme, sie sei umgekehrt proportional der absoluten Temperatur, so findet man, für $-190°$ C eine ungefähr 3,5 mal so große Dichte, wie für Zimmertemperatur. Um also in dem auf $-190°$ C gekühlten Gase ein gleich hohes Funkenpotential, wie bei Zimmertemperatur zu erreichen, müßte der Gasdruck 3,5 mal verringert werden. Aus den angeführten Messungen geht in der Tat hervor, daß sich das Minimum bei Kühlung auf $-190°$ C zu einem Druck (0,4 mm Hg) verschoben hat, der ungefähr ein Drittel von dem bei Zimmertemperatur (1,2 mm Hg) beträgt. Die Verschiebung des Minimums ist also in genügendem Einklang mit der Forderung des Paschenschen Gesetzes, welches verlangt, daß das Funkenpotential bei konstantem Elektrodenabstand nur ein Funktion der Dichte sei. Das angeführte Resultat von Burton, nämlich die Verschiebung des Minimumpotentials vom Druck 2,2 mm Hg bis zum Druck 1,3 mm Hg, erfüllt bei weitem nicht so gut die Forderung des Paschenschen Gesetzes, wie es bei unseren Messungen der Fall ist.

Die beiden Tatsachen, 1. daß das Minimumpotential in sehr trockenem Gas unabhängig von der Temperatur ist, und 2. daß unter Berücksichtigung der Dichteänderung mit abnehmender Temperatur keine Verschiebung des Minimums eintritt, scheinen zur Genüge zu beweisen, daß die von Burton

gefundene Abhängigkeit des Funkenpotentials von der Temperatur, nur auf Feuchtigkeitsänderungen im Gas zurückzuführen ist.

Es sei noch die Bemerkung hinzugefügt, daß es auch theoretisch außerordentlich schwer verständlich sein würde, falls das Funkenpotential in Luft von der Temperatur abhängen würde.

Die Anregung zu dieser Arbeit wurde mir von Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer gegeben. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für seine wertvollen Ratschläge herzlich zu danken.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 8. Mai 1926)

6. *Über das Bogenspektrum des Kupfers bei vermindertem Druck;* *von G. Wolfsohn*

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn)

(Hierzu Tafel VIII)

1. In einer Arbeit über das Eisenspektrum hat es Meggers[1]) unternommen, das Normalensystem für die optischen Spektren nach seinem heutigen Stande einer Kritik zu unterziehen. Hierzu boten ihm eine neue und bisher nicht benutzbare Handhabe die Gesetzmäßigkeiten, die im Eisenspektrum aufgefunden worden sind.[2]) Relative Werte für die Terme des Multiplettsystems lassen sich aus weit weniger Linien gewinnen als eingeordnet sind, so daß die übrigen Wellenlängen berechnet und mit den empirisch gefundenen Zahlen verglichen werden können. Meggers kommt zu dem Resultat, daß selbst die besten Werte für Wellenlängen noch kein vollkommenes Normalensystem bilden, und daß Inhomogenitäten und systematische Fehler besonders im roten Spektralbereich vorhanden sind. Diese Unstimmigkeiten können eine Erklärung finden, wenn man berücksichtigt, daß die Wellenlängen keine vollständigen Konstanten sind, sondern abhängig von den Bedingungen, denen das strahlende Atom im Lichtbogen ausgesetzt ist. Derartige Schwankungen machen die Feinheit der Methode illusorisch, so lange man ihre Ursachen nicht kennt und nicht gelernt hat, sie zu vermeiden. Über die Ursachen des Poleffektes sind viele Arbeiten erschienen, doch ist die Kenntnis über diesen Gegenstand auch heute noch nicht geklärt und kaum über den Standpunkt hinausgekommen, wie er sich etwa in der Kontroverse zwischen Gale[3]) und Royds[4]) widerspiegelt.

1) W. F. Meggers, Astrophys. Journ. 60. S. 60. 1924.

2) Zusammengestellt bei O. Laporte, Ztschr. f. Phys. 23. S. 134. 1924; 26. S. 1. 1924.

3) R. G. Gale, Astrophys. Journ. 45. S. 142. 1917.

4) T. Royds, Astrophys. Journ. 45. S. 112. 1917.

Nicht verborgen bleiben konnte die Ähnlichkeit des Poleffektes mit der Verschiebung, die die Linien erfahren, wenn man den Druck der umgebenden Gasatmosphäre ändert. Der Druckeffekt, zunächst nur beim Übergang vom normalen zu hohen Drucken untersucht, ist von Humphreys 1895 zum ersten Male beobachtet worden.[1]) Seitdem Gesetzmäßigkeiten in den Spektren bekannt wurden, gelang es außerdem, einen Zusammenhang des Effektes mit den Serienbeziehungen zu konstatieren derart, daß innerhalb einer Serie mit wachsendem Laufterm ein stetiges Anwachsen der Druckverschiebung stattfindet. Für Zn fanden dies Swaim[2]) und Harris[3]), für Ca Miller[4]) und Crew und McCauly[5]), für Mg Petersen und Green.[6]) Die neueren unter diesen Autoren benutzten statt einer Druckerhöhung die Druckverminderung im Vakuumbogen, eine Methode, die große Vorteile besitzt, weil die Verbreiterung der Linien bei Druckerhöhung die Genauigkeit der Messungen stark beeinträchtigt. Überall, wo gleichzeitig eine Untersuchung des Poleffektes erfolgte, konnte eine Proportionalität zwischen Druck und Poleffekt konstatiert werden. Es liegt deshalb nahe, den Poleffekt auf den Druckeffekt zurückzuführen, besonders auf Grund der Tatsache, daß der Poleffekt im Vakuumbogen verschwindet.[7]) [8])

Bei der Art der Leuchtanregung, wie sie zur Erzielung starker Lichtquellen notwendig ist, kann der Poleffekt nicht vermieden werden. Man hat deshalb den Ausweg gesucht, diese Einflüsse durch genau vorgeschriebene Lichtquellen zu normieren.[9]) Meggers nimmt an, daß die Diskrepanzen

1) Eine zusammenfassende Darstellung der älteren Literatur befindet sich bei W. J. Humphreys, Jahrb. d. Radioakt. 12. S. 349. 1915

2) F. Swaim, Astrophys. Journ. 40. S. 187. 1914.

3) R. E. Harris, Astrophys. Journ. 59. S. 261. 1924.

4) L. F. Miller, Astrophys. Journ. 53. S. 224. 1921.

5) H. Crew und G. V. McCauly, Astrophys. Journ. 39. S. 29. 1914.

6) M. Petersen u. J. B. Green, Astrophys. Journ. 62. S. 49. 1925.

7) St. John u. H. D. Babcock, Astrophys. Journ. 42. S. 281. 1915.

8) Die Frage über den Zusammenhang mit dem Starkeffekt wird hier nicht berührt. Man vergleiche hierzu J. Stark, Jahrb. d. Radioakt. 13. S. 349. 1915; M. Ritter, Ann. d. Phys. 59. S. 170. 1919.

9) Einen zusammenfassenden Bericht über die Geschichte und den jetzigen Stand dieser Fragen findet man bei P. Eversheim, Wellenlängenmessungen . . . Braunschweig 1926.

zwischen beobachteten und berechneten Wellenlängen darauf zurückzuführen sind, daß diese Normierungen unzulänglich sind. Es gibt mehrere Gründe, die Abweichungen auf noch vorhandene Pol- oder Druckeffekte zurückzuführen. Die Abweichungen sind am stärksten im roten Spektralbereich, wie zu erwarten, ferner am größten bei Linien der Gruppe d, die am meisten durch Druck beeinflußt werden. Trotzdem ist es merkwürdig, daß sie zutage treten. Denn es liegt nahe, anzunehmen, daß der äußere Druck nicht die Linien sondern die Terme als physikalisch reale Bausteine des Atoms beeinflußt und sozusagen eine Verzerrung der wahren Termstruktur des Atoms hervorruft. Wäre dies der Fall, so wäre das Termsystem immer noch in sich widerspruchsfrei, und die theoretisch berechneten müßten mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen. Da dies nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß die Elimination des Poleffektes im roten Spektralbereich weniger sorgfältig vorgenommen worden ist als im kurzwelligen Gebiet. Zu dieser Auffassung neigt auch Meggers. In diesem Zusammenhang ist interessant, was Catalán über die Abhängigkeit des Poleffektes von der Termgröße ausführt.[1] Catalán stellt fest, daß die Verschiebung der Linien nicht das Resultat der Einzelverschiebungen der beiden erzeugenden Terme ist, sondern eine stetige Funktion der Summe dieser beiden Terme derart, daß die Verschiebung, in $\Delta\nu$ gemessen, zunimmt, wenn die Summe abnimmt. Dieses Gesetz ist in qualitativer Übereinstimmung mit der Feststellung, daß die Verschiebungen, in $\Delta\lambda$ gemessen, mit der Termnummer wachsen. Es bewährte sich am Eisenspektrum so, daß Catalán auf seiner Basis zwei neue Multipletts auffinden konnte; seine Realität scheint daher begründet, aber es ist sicherlich nicht allgemein gültig[2], und es fragt sich, ob es nicht doch nur der Ausdruck einer komplizierten Abhängigkeit von den Einzelwerten der Terme ist.[3] Ist dies aber nicht der Fall, so können in der Tat die theoretischen mit den experimentellen Werten

1) M. A. Catalán, Nature 113. S. 889. 1924; 114. S. 192. 1924.

2) Eine Ausnahme bilden schon die oben erwähnten Tripletts der alkalischen Erden (T. Royds, a. a. O.)

3) Vgl. auch M. Petersen und J. B. Green, a. a. O.

nicht übereinstimmen, solange überhaupt noch ein Poleffekt vorhanden ist.

Der einzige Weg, die störenden Effekte zu eliminieren, besteht nach Meggers darin, den Vakuumbogen als Lichtquelle für Normalen einzuführen. „Ein solches Vorgehen würde nicht nur die Vorschriften für den Bogen vereinfachen, sondern würde auch zu Werten führen, die einfachere physikalische Konstanten sind. Außerdem würde eine noch größere Genauigkeit erzielbar sein, weil die Schärfe der Linien im Vakuumbogen zunimmt."[1]) An und für sich wäre es für spektroskopische Zwecke gleichgültig, ob die beobachteten Werte in ein theoretisches System hineinpassen oder nicht. An eine Lichtquelle sind keine weiteren Ansprüche zu stellen, als daß sie die Linien, die Normalenzwecken dienen sollen, reproduzierbar und mit genügender Schärfe emittiert. Es muß bezweifelt werden, ob der Pfundbogen, abgesehen von einem noch vorhandenen Poleffekt, dies leistet, da man eine Regulierung der Druckverhältnisse nicht in der Hand hat. Beim Vakuumbogen dagegen wirkt der geringe Druck in der Umgebung des leuchtenden Dampfes ausgleichend auf alle Druckschwankungen im Dampf ein und zwar um so mehr, je niedriger der Druck wird. Man erkennt dies daran, daß unterhalb einer gewissen Grenze, die bei Cu etwa bei 75 mm liegt, der Lichtbogen eine charakteristische und vom Druck sehr abhängige Erscheinung wird, die es gestattet, aus dem Leuchtphänomen heraus ziemlich genaue Schlüsse auf den in der Umgebung herrschenden Druck zu ziehen. Es ist deshalb zu erwarten, daß durch die Vorschrift eines hinreichend niedrigen Druckes in den Verhältnissen des Bogens eine Normierung erreichbar ist, wie sie für spektroskopische Messungen wünschenswert ist.[2]) Außerdem werden bei Benutzung des Vakuumbogens Pol- und Druckeffekte weiterhin herabgesetzt, wenn nicht zum Verschwinden gebracht, und dieser Umstand, obwohl prinzipiell unwesentlich, fällt ins Gewicht, sobald man sich von einem einseitig spektro-

1) W. F. Meggers, a. a. O.

2) Im Gegensatz zu diesen Ausführungen hat G. S. Monk, Astrophys. Journ. 52. S. 375. 1925 in einer kurzen Notiz neuerdings gegen den V. B. die gleichen Bedenken erhoben, die gegen die bisherigen Lichtquellen vorgebracht worden sind.

metrischen Gesichtspunkt abkehrt und theoretische Interessen berücksichtigt. Diese bestehen erstens darin, die Termwerte für ein Atom zu erhalten, welches äußeren Einflüssen möglichst entzogen ist, zweitens darin, diese Einflüsse ihrem qualitativen und quantitativen Wert nach kennen zu lernen. Die erste Forderung kann durch eine Vermessung des Vakuumspektrums soweit erfüllt werden, als es die vorhandenen experimentellen Hilfsmittel erlauben, die zweite durch einen Vergleich des Vakuumspektrums mit dem gewöhnlichen Bogenspektrum, wie er für mehrere Elemente bereits durchgeführt worden ist.

Die vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung von Prof. Konen unternommen worden, um einen experimentellen Beitrag zur Klärung der Fragen zu liefern, die im vorhergehenden erörtert worden sind. Zum Gegenstand der Untersuchung wurde das Cu-Spektrum gemacht, das nach dieser Richtung hin noch nicht bearbeitet worden ist. Das Spektrum wurde im Vakuum und in Luft mit großer Dispersion aufgenommen und zwar derart, daß die Spektra beider Lichtquellen sich auf denselben Platten befanden und direkt miteinander verglichen werden konnten. Beide Spektra wurden in ihren Hauptlinien mit Hilfe von Eisennormalen getrennt vermessen, und daraus Daten für die Wellenlängen und Druckeffekte gewonnen. Die Ansichten von Meggers konnten durchaus bestätigt werden, während die Gesetzmäßigkeiten, die nach Catalán den Druckeffekt beherrschen, nicht nachgewiesen werden konnten. Allerdings ist das Material, welches an mit Sicherheit eingeordneten Linien zur Verfügung steht, beim Kupfer zu gering, um daraus endgültige Schlüsse ziehen zu können. Im einzelnen bringt Abschnitt II Mitteilungen über die experimentelle Methode, insbesondere die Beschreibung einer neuen Vakuumlampe, Abschnitt III Einzelheiten über die Herstellung der Photogramme und ihre Vermessung. Im vierten Abschnitt werden die zahlenmäßigen Ergebnisse zusammengestellt und diskutiert, im fünften über einen Versuch berichtet, den Vakuumbogen zur Klassifikation der Bogenlinien zu verwenden.

2. Bei der Konstruktion der Vakuumlampe sind folgende Gesichtspunkte maßgebend gewesen. Die Lampe sollte unter den gleichen Bedingungen wie der Bogen in Luft mehrere Stunden betriebsfähig sein; die Elektroden mußten daher in

weiten Grenzen regulierbar gemacht werden. Ferner sollte es möglich sein, verschiedene Elektrodenmaterialien zu verwenden: Es war daher notwendig, das Lampeninnere leicht zugänglich zu machen, um die Elektroden auswechseln und den Oxydstaub, der sich auf den Wänden in reichlichem Maße niederschlägt, entfernen zu können. Ein diesen Ansprüchen genügendes Modell wurde von A. Maring[1]) und mir ausgearbeitet und hat sich vollkommen bewährt.

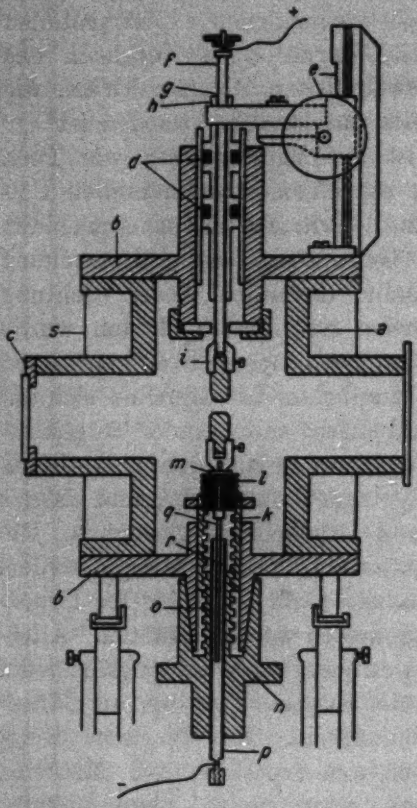


Fig. 1

Alle Einzelheiten der Konstruktion sind aus der Skizze (Fig. 1) zu entnehmen. Der Hohlzylinder (*a*) sowie die beiden Elektrodenträger (*b*) bestehen aus einem dichten Bronzeguß, wie er schon zur Konstruktion von Röntgenröhren Verwendung gefunden hat.[2]) Die Elektrodenträger und die Messingfassung (*c*) einer Quarzplatte verschließen den Zylinder durch Planschliffe. Die dadurch hergestellte Dichtung ist vollkommen hinreichend und betriebssicher. Die grobe Regulierung und Zündung der Lampe erfolgt oben durch Zahn und Trieb (*e*), die Dichtung durch die Lederringe (*d*). Die feinere Regulierung, notwendig, um den Bogen stets vor der Mitte der Quarzplatte zu halten, wird durch Drehen an dem Schraubenkopf (*n*) bewirkt, der als konischer Schliff ausgebildet ist. Die Stromzuführungen erfolgen oben und unten isoliert. Isolationsmaterial ist Porzellan

1) Vgl. dessen demnächst erscheinende Diss.
2) Vgl. K. Lang, Ann. d. Phys. 75. S. 489. 1924.

(*g*, *l*, *p*). Die Lampe ist mit einem Wassermantel (*s*) umgeben und wird dauernd durch fließendes Wasser gekühlt. Sie kann mittels zweier Reiter auf eine optische Bank gestellt und bequem justiert werden.

3. Das Phänomen des Kupferbogens in Luft und unter vermindertem Druck ist von Hagenbach[1]) eingehend untersucht und beschrieben worden; es kann daher auf Hagenbachs Darstellung verwiesen werden, besonders da seine Beobachtungen in allen Einzelheiten mit den meinigen übereinstimmen. Nur, was die Stabilität des Bogens anbetrifft, habe ich die Erfahrung gemacht, daß bei Verminderung des Druckes unter 75 mm die Neigung des Bogens, nach kurzer Brenndauer abzureißen, stark zunimmt. Man kann dem entgegenarbeiten, indem man die Bewegungsfreiheit des Bogens nach Möglichkeit einengt, und ihn durch Glimmerscheiben von allen Metallteilen fernhält, die nicht aus Kupfer bestehen, denn nach solchen, besonders eisernen, springt er, selbst wenn sie weit entfernt sind, stets über. Schließlich muß man dafür sorgen, daß der Bogen ausgezeichnete Ansatzstellen findet, was schon dadurch zu erreichen ist, daß man die Elektroden nicht genau übereinander stellt, sondern so, daß zwei diametral gelegene Punkte der Kanten sich am nächsten stehen. Diese Instabilität des Bogens ist charakteristisch für das Kupfer. Eisen zeigt sie überhaupt nicht, was wesentlich für die Brauchbarkeit des Eisenvakuumbogens als Normallichtquelle ist, und sie beruht wahrscheinlich auf der großen Empfindlichkeit des Kupferbogens gegen Wasserdampfgehalt der umgebenden Luft. Bei der von mir benutzten Lampe war er ziemlich groß, da der Guß im Gegensatz zu früheren Erfahrungen ein wenig porös war, und die Lampenatmosphäre sich daher vom Wassermantel her mit Wasserdampf anreichern konnte.

Der Bogen wurde stets zwischen Metallelektroden aus Elektrolytkupfer gebrannt, die einen Durchmesser von 10 mm hatten. Außer der Silberlinie 3280 und einigen Zinnlinien sind keine Verunreinigungen beobachtet worden. Ein hohes Vakuum wurde nicht angestrebt. Wie schon in der Einleitung

---

1) A. Hagenbach, Phys. Ztschr. 10. S. 249. 1909; Hagenbach und Veillon, Phys. Ztschr. 11. S. 833. 1910.

bemerkt wurde, ist unterhalb 70 mm Hg der Bogen in charakteristischer Weise vom Druck abhängig; andererseits wird er unterhalb 20 mm äußerst instabil und schlägt leicht in Glimmentladung über. Die meisten Aufnahmen sind daher bei 40 bis 50 mm Druck gemacht worden. Die elektrischen Bedingungen wurden denen des Luftbogens möglichst angepaßt. Bei einer Betriebsspannung von 200 Volt wurde die Lampe mit 5,5 Ampere belastet. Der Bogen brannte dann ziemlich hell, während beide Elektroden schon in Rotglut standen. Bei der Aufnahme evakuierte eine Gaedesche Kapselpumpe dauernd die Lampe; durch einen Hahn strömte so viel Luft nach, daß sich ein stationärer Druck von 40—50 mm einstellte. Bei dieser Anordnung ist es notwendig, die Pumpe vor dem äußerst feinen Staub zu schützen, der von dem Bogen ausgeht und von der abströmenden Luft mitgerissen wird. Hierzu erwies sich ein kleiner Glasturm, der mit Watte vollgepreßt wurde, als sehr gut geeignet.

Die Spektrogramme sind an der großen Gitteraufstellung des Bonner Instituts hergestellt worden. Es wurden zwei Serien von Aufnahmen gemacht. Die erste Serie enthält auf jeder Platte das Vakuumspektrum und ein Eisennormalspektrum. Diese Serie diente hauptsächlich dazu, die Vakuumlinien zu vermessen. Die meisten Aufnahmen sind in der zweiten Ordnung gemacht und je nach der Spektralgegend $^3/_4$ bis 2 Stunden belichtet worden. Der ultraviolette Spektralbereich von 2150 bis 2452 Å. ist in vierter Ordnung aufgenommen worden; Linien zwischen 2800 und 3100 befinden sich außerdem in dritter Ordnung auf Photographien des blauen Spektralbereichs. Die zweite Serie von Aufnahmen war dafür bestimmt, die Druckverschiebungen zu messen. Es mußte bei ihrer Herstellung mit besonderer Sorgfalt vorgegangen werden, um systematische Fehler zu vermeiden. Es wurde stets mittels einer Blende vor der Kassette das Vakuumspektrum unter Ausblendung der Mitte auf die Ränder der Platte photographiert, das Vergleichsspektrum in Luft unter Ausblendung der Ränder auf die Mitte, das Eisennormalspektrum über die ganze Platte. Als Lichtquelle für die Vergleichsaufnahmen diente ebenfalls der Vakuumbogen, in den Luft eingelassen wurde. Auf diese Weise wurde jede Ortsveränderung der Lichtquelle vermieden.

Während der zwei- bis dreistündigen Belichtungszeit für die drei Spektren blieb die Temperatur im Zimmer konstant.

Obwohl hiernach angenommen werden konnte, daß systematische Fehlerquellen in der Versuchsanordnung nicht vorhanden waren, wurde noch eine Platte nach derselben Methode hergestellt, die in der Mitte und auf den Rändern dasselbe Spektrum enthielt. Die Vermessung ergab keine systematischen Abweichungen zwischen Mitte und Rand. Ich gebe die Ablesungen in Tab. 1. Der erste und letzte Wert sind zur Übereinstimmung gebracht; die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenzen einer Ablesung.

Tabelle 1

mm	Mitte	Rand	Diff.
0	,000	,000	
4	,962	,963	− 1
10	,572	,573	− 1
22	,169	,169	0
32	,668	,667	+ 1
37	,496	,498	− 2
43	,209	,207	+ 2
47	,483	,483	

Die Vermessung der Platten geschah mit Hilfe einer Teilmaschine des Bonner Instituts. Die Schraube wurde vorher auf ihren fortschreitenden Fehler hin überprüft, und es ergab sich eine qualitative Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, jedoch ein Anwachsen der Fehlergrößen. Entsprechende Korrektionen an den Ablesungen wurden angebracht. Das Vakuumspektrum und das gewöhnliche Bogenspektrum wurden getrennt gemessen. Als Normalen dienten Eisenlinien und zwar internationale Normalen, soweit sie den Gruppen *a* und *b* angehören, außerdem Linien, die bei den verschiedenen Beobachtern gut übereinstimmen, und für die Mittelwerte[1]) vorhanden sind. Der periodische Fehler wurde in der üblichen Weise eliminiert, indem je zwei Meßreihen, von denen eine gegen die andere um eine halbe Revolution der Schraube verschoben war, miteinander vereinigt wurden. Der größte Teil der Platten ist außerdem zweimal bei entgegengesetzten Platten-

1) Entnommen aus Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie Bd. VII, 1.

lagen vermessen worden. Da bei jeder Meßreihe alle Linien einmal von rechts und einmal von links her eingestellt wurden, ergaben sich aus einer Platte acht Ablesungen für jede Linie, die gemittelt wurden. Jede Meßreihe enthält drei bis fünf Normalen, entsprechend der ausnutzbaren Länge der Schraube. Aus der Übereinstimmung der berechneten mit den vorhandenen Werten der Normalen ergibt sich ein mittlerer Fehler von 0,0015 Å. innerhalb einer Meßreihe. Etwas größer, nämlich 0,0017 Å. ist der mittlere Fehler für die Werte der Kupferlinien in den Tabellen.

Tab. 2 enthält das Ergebnis der Messungen für eine Reihe Kupferlinien im Vakuumbogen. Intensitätsangaben sind zur Orientierung beigefügt. Wichtiger als diese sind die Angaben für das Aussehen der Linien; diese sind mit abnehmender Schärfe durch die Bezeichnungen s, $\underline{s}$, d, $\underline{d}$ gekennzeichnet. Nur die letzte dieser Gruppen enthält Linien, die durch ihr diffuses Aussehen die Genauigkeit der Messungen merklich beeinflussen.

Tabelle 2

Wellenlängen im Vakuumspektrum

λ	i		Termbez.[1])	λ	i		Termbez.
5782,136	3	s	$m\,d_2 - 2p_1$	3290,558	5	s	
5220,110	1	s	$2p_2 - 3d_2$	3280,701	—	—	Ag
5218,233	4	s	$2p_2 - 3d_3$	3279,832	8	s	$m\,d_2 - A$
5153,272	6	s	$2p_1 - 3d_2$	3273,974	20	$\underline{s}$	$1s - 2p_1$
5105,559	8	s	$m\,d_3 - 2p_2$	3247,556	20	$\underline{s}$	$1s - 2p_2$
4651,149	10	d		3243,180	1	s	
4530,795	6	s	$2p_2 - 3s$	3208,250	4	s	
4509,389	8	$\underline{s}$		3194,114	7	s	$m\,d_2 - n\,p_e$
4480,364	5	s	$2p_1 - 3s$	3156,688	3	s	
4275,127	10	s		3126,120	3	s	
4248,969	5	s		3099,932	4	s	
3861,765	3	$\underline{s}$	$2p_2 - 4s$	3094,003	5	$\underline{s}$	
3825,065	1	s	$2p_1 - 4s$	3073,815	5	$\underline{s}$	$m\,d_2 - A$
3741,246	0	s		3063,426	8	$\underline{s}$	$m\,d_2 - n\,p_f$
3720,769	0	s		3036,114	7	$\underline{s}$	$m\,d_2 - n\,p_g$
3654,261	4	s		3022,635	0	s	
3602,050	4	$\underline{s}$		3021,556	3	s	
3599,147	3	s	$5s - 2p_2$	3010,851	7	$\underline{s}$	
3307,952	6	$\underline{s}$		2998,401	2	s	$m\,d_2 - n\,p_e$

1) Termbezeichnungen sind nur so weit angegeben, als sie im folgenden benutzt werden.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

λ	i		Termbez.	λ	i		Termbez.
2997,379	5	$\underline{s}$	$m d_2 - E$	2238,467	1	$\underline{s}$	
2961,179	10	$\underline{s}$		2236,295	0		
2882,946	5	s	$m d_2 - n p_f$	2230,100	4	$\underline{s}$	
2863,325	—	—	Sn	2228,877	2	$\underline{s}$	
2858,742	3	s	$m d_3 - n p_g$	2227,787	3	$\underline{s}$	
2858,238	1	s		2225,718	3	$\underline{s}$	$1s - n p_d$
2839,986	—	—	Sn	2218,653	0		
2833,059	—	—	Pb	2218,120	3	d	
2824,382	8	$\underline{s}$	$m d_3 - E$	2215,668	3	$\underline{s}$	
2768,885	0			2214,596	3	$\underline{d}$	
2766,393	2	s	$m d_2 - n p_h$	2210,274	2	$\underline{s}$	
2618,388	8	s	$m d_3 - n p_h$	2199,762	3	$\underline{d}$	
2303,135	4	s		2199,600	4	$\underline{s}$	
2294,376	3	s		2192,293	2	$\underline{s}$	
2293,857	5	$\underline{s}$		2181,733	2	$\underline{s}$	
2276,267	4	$\underline{s}$		2179,413	2	$\underline{s}$	
2263,092	3	$\underline{d}$		2178,956	2	$\underline{s}$	$1s - n p_e$
2247,011	3	d		2165,103	2	$\underline{s}$	$1s - n p_g$
2244,277	3	d	$1s - n p_c$	2148,919			
2242,628	3	$\underline{s}$					

Diese Zahlen gestatten die Neubestimmung einer Reihe von Termen aus dem Dublettsystem des Kupferspektrums und gleichzeitig eine Prüfung der Genauigkeit der Messungen an Hand der Gesetzmäßigkeiten. Die Dublettdifferenz $2p_1 - 2p_2$ [1]) kommt viermal vor. Sie ergibt sich aus allen Linienpaaren in guter Übereinstimmung.

Termbez.	λ	ν [2])	$\Delta\nu$
$1s - 2p_2$	3247,556	30783,53	248,38
$1s - 2p_1$	3273,974	30535,15	
$2p_1 - 3s$	4480,364	22313,37	248,36
$2p_2 - 3s$	4580,795	22065,01	
$2p_1 - 4s$	3825,065	26135,96	248,38
$2p_2 - 4s$	3861,765	25887,58	
$2p_1 - 3d_2$	5153,272	19399,76	248,39
$2p_2 - 3d_2$	5220,110	19151,37	

Aus diesen Linien ergeben sich unter Hinzunahme von $5s - 2p_2 = 3599{,}147$ für die s-Terme des Kupfers folgende Werte:

1) Termbezeichnungen nach A. Sommerfeld, Atombau . . . IV. Auflage, 1924.

2) Wellenzahlen aus H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen.

	cm^{-1}
$1s$	62305,86
$2s$	—
$3s$	9457,34
$4s$	5684,74
$5s$	3745,87

$1s$ ist in Übereinstimmung mit Paschen-Götze[1]) angenommen. Gleichzeitig neu berechnen lassen sich:

	cm^{-1}	$\Delta\nu$	berechnet aus	
$2p_1$	31770,71	248,38	3273,974	$1s - 2p_1$
$2p_2$	31522,33		3247,556	$1s - 2p_2$
$3d_2$	12370,96	6,94	5220,110	$2p_2 - 3d_2$
$3d_3$	12364,02		5218,233	$2p_3 - 3d_3$

Der früher mit X bezeichnete d-Term $m\,d_2$ und der von Shenstone[2]) hinzugefügte, zu $m\,d_2$ verkehrte Term $m\,d_3$ erhalten die Werte:

	cm^{-1}	$\Delta\nu$	berechnet aus	
$m\,d_2$	49060,57	2042,81	5782,136	$m\,d_2 - 2p_1$
$m\,d_3$	51103,38		5105,559	$m\,d_3 - 2p_2$

Shenstone hat eine weitere Reihe von p-Termen gefunden, die mit $m\,d_2$ und $m\,d_3$ kombinieren. Ein Teil von ihnen kann aus Kombinationslinien berechnet werden. Unter Benutzung von Shenstones — wenn auch unzweckmässiger — Bezeichnung lauten sie:

	cm^{-1}
$n\,p_a$	22192,02
$n\,p_b$	—
$n\,p_c$	17761,95
$n\,p_d$	17390,43
$n\,p_e$	16485,13
$n\,p_f$	16426,77
$n\,p_g$	16133,19
$n\,p_h$	12923,07

1) Paschen-Götze, Seriengesetze . . .
2) A. G. Shenstone, Phil. Mag. (6) 49. S. 951. 1925.

np ist identisch mit einem der beiden Terme

	cm^{-1}
$3p_2$	12923,07
$3p_1$	12955,59

die schon bei Paschen-Götze angegeben sind. Außerdem kombinieren mit md_2 und md_3 weitere, mit Q, M, K, I, N, R, A, B, E, F bezeichnete Terme. Diese Kombinationsbeziehungen haben das mehrfache Auftreten der Differenz 2042,8 zur Folge:

Termbez.	λ	ν	$\Delta\nu$
$md_2 - np_c$	2998,401	33341,42	2042,85
$md_2 - np_c$	3194,114	31298,57	
$md_3 - np_f$	2882,946	34676,60	2042,87
$md_2 - np_f$	3063,426	32633,73	
$md_3 - np_g$	2858,742	34970,18	2042,89
$md_2 - np_g$	3036,114	32927,29	
$md_3 - np_h$	2618,388	38180,05	2042,55 NB!
$md_2 - np_h$	2766,393	36137,50	
$md_3 - A$	3078,815	32523,44	2042,83
$md_2 - A$	3279,832	30480,61	
$md_3 - E$	2824,382	35395,58	2042,80
$md_2 - E$	2997,379	33352,78	
	3010,851	33203,56	2042,89
	3208,250	31160,67	

Die mit NB! bezeichnete Differenz fällt so stark heraus, daß die Richtigkeit der Einordnung für 2618,388 fraglich erscheint. Das letzte Paar ist einer Arbeit von H. Stücklen[1]) entnommen und zieht die Existenz eines Terms 17899,91 cm, der auch in einer Mitteilung von Shenstone[2]) unter der Bezeichnung d'_3 angegeben worden ist, nach sich. Es lassen sich noch einige Linien berechnen, die bei der Aufstellung der Terme nicht benutzt worden sind. Dies sind

Termbez.	λ beob.	ber.
$1s - np_c$	2244,277	,278
$1s - np_d$	2225,713	,712
$1s - np_e$	2178,956	,957
$1s - np_g$	2165,103	,101

1) H. Stücklen, Ztschr. f. Phys. 34. S. 562. 1925.
2) A. G. Shenstone, Nature 116. Nr. 2917. 1925.

Keine Differenz überschreite die Fehlergrenze. Für die Berechnung der Termwerte sind Wellenlängen zwischen 5782 und 2776 benutzt worden, die demnach eine Extrapolation nach 2100 gestatten. Hierin ist ein Beweis für die Behauptung von Meggers zu sehen, daß der Vakuumbogen mehr als eine andere Lichtquelle frei von störenden Effekten ist. Die Existenz des Quartetts, das H. Stücklen im ultravioletten Bereich des Kupferspektrums gefunden zu haben glaubt, scheint nun gesicherter. Wenn das Quartett real ist, müssen die Differenzen zwischen

λ	ν	$\Delta\nu$
2244,277	44543,93	329,67
2227,787	44873,60	

und

2215,668	45119,02	329,56
2199,600	45448,58	

übereinstimmen. Obwohl die Abweichung den mittleren Fehler überschreitet (0,07 cm^{-1}), ist die Übereinstimmung doch bei weitem besser als bei Benutzung der Werte von Hasbach.[1]) Doch sei darauf hingewiesen, daß die Linie 2244,277 in dem Dublettsystem von Shenstone bereits als Kombinationslinie enthalten ist, und diese Einordnung eine Verwendung in einem Quartettsystem ausschließen würde. Leider waren auf meinen Platten die Linien 2169 und 2135 nicht mehr meßbar, so daß eine weitere Prüfung des Stücklenschen Multipletts nicht möglich war.

Tabelle 3 enthält Messungen des Druckeffektes für eine Anzahl Kupferlinien, doch stellen die gemessenen Verschiebungen den Druckeffekt nicht rein dar. Diesen bei Benutzung des gewöhnlichen Bogens als Vergleichslichtquelle zu gewinnen, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, die vor allem durch die Unschärfe einer großen Anzahl von Kupferlinien verursacht werden. Andererseits sollte auf den Anschluß an die früheren Messungen nicht verzichtet werden, so daß die Anwendung des

1) K. Hasbach, Ztschr. wiss. Photogr. 13. S. 399. 1914.

gewöhnlichen Kupferbogens notwendig war. Der Poleffekt ist teilweise eliminiert, da nur der innere Teil des Bogens auf den Spalt projiziert wurde. Weit größere Schwierigkeiten erwuchsen aus dem verschiedenen Aussehen der Linien im Luft- gegenüber dem Vakuumbogen; infolgedessen war eine gleichartige Auffassung des Schwerpunktes einer Linie oft sehr erschwert. Bei einer Anzahl von Linien war sie unmöglich; diese sind nicht untersucht worden. Es sind im Gegensatz zu anderen Beobachtern nur negative Druckeffekte, d. h. eine Violettverschiebung der Luft- gegen die Vakuumlinien, festgestellt worden. Positive Verschiebungen konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, doch sind sie an einigen Linien, die aber einer quantitativen Untersuchung nicht zugänglich waren, vorhanden. So weit die Linien eingeordnet sind, konnte, wie Tab. 4 zeigt, die Regel bestätigt werden, daß Linien eines Multipletts gleiche Druckverschiebung zeigen. Doch zeigen die Verschiebungen keine gesetzmäßige Abhängigkeit von der Termsumme, wie sie Catalán gefunden zu haben glaubt.

Tabelle 3

$\lambda_{Vac.}$	Luft	$V-L$	$\lambda_{Vac.}$	Luft	$V-L$
5220,110	,078	,032	3036,114	,107	,007
5218,283	,202	,031	3010,851	,845	,006
5153,272	,233	,039	2997,879	,873	,006
5105,559	,551	,008	2961,179	,173	,006
4509,389	,387	,002	2882,946	,939	,007
3861,765	,746	,019	2766,393	,385	,008
3825,065	,048	,017	2618,388	,376	,012
3741,246	,246	,000	2303,135	,125	,010
3720,769	,769	,000	2294,376	,374	,002
3602,050	,036	,014	2276,267	,262	,005
3599,147	,132	,015	2247,011	,003	,008
3280,701	,690	,011 Ag	2242,628	,621	,007
3279,882	,820	,012	2230,100	,088	,012
3273,974	,961	,018	2227,787	,776	,011
3247,556	,542	,014	2218,120	,112	,008
3243,180	,169	,011	2215,668	,654	,014
3208,250	,240	,010	2214,596	,584	,012
3094,003	3,992	,011	2210,274	,258	,016
3073,815	,806	,009	2199,762	,756	,006
3068,426	,419	,007			

Tabelle 4

(Druckverschiebungen).

Termbez.	$\lambda_{Vac.}$	Luft	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	
$1s - 2p_2$	3247,556	,542	,014	0,13	H. S.
$1s - 2p_1$	3273,974	,961	,013	0,12	
$2p_2 - 3d_3$	5220,110	,078	,032	0,12	
$2p_3 - 3d_2$	5218,233	,202	,031	0,11	I. N.S.
$2p_1 - 3d_2$	5153,272	,233	,039	0,14	
$2p_2 - 4s$	3861,765	,746	,019	0,19	II. N.S.
$2p_1 - 4s$	3825,065	,048	,017	0,16	
$md_3 - np_f$	2882,946	,939	,007	0,08	
$md_2 - np_f$	3063,426	,419	,007	0,07	
$md_3 - A$	3073,815	,806	,009	0,10	
$md_2 - A$	3279,832	,820	,012	0,11	

Diejenigen Linien, für die Druckeffekte bestimmt worden sind, sind auch in Luft gemessen worden und können mit anderen Messungen, besonders denen von Hasbach, verglichen werden. Dies geschieht in Tab. 5. Ohne systematische Abweichungen sind die Messungen nur zwischen 5105 und 2618. In diesem Gebiet stimmen die Werte, die Hasbach für das Funkenspektrum gibt, besser mit den meinigen überein als seine Werte für den Bogen. Unterhalb 2400 scheinen die Werte von Hasbach systematisch verfälscht zu sein. Hier liegen Vergleichsmöglichkeiten mit Messungen von E. Bidder[1]) und S. H. Mitra[2]) vor; der letztere hat mit dem Interferometer gemessen. Die Übereinstimmung ist überall gut, wo die Linien gut sind, aber es handelt sich zum Teil um Linien, die auf einem kontinuierlichen Grund breit umgekehrt erscheinen und schwer meßbar sind. In dieser Gegend ist die Überlegenheit des Vakuumbogens außerordentlich. Die große Differenz bei 2199 kann dadurch erklärt werden, daß die Messung von Frl. Bidder die Mitte zwischen zwei umgekehrten Linien darstellt, deren Vakuumwerte 2199,762 und 2199,600 sind. Auch bei 2215 liegt wahrscheinlich ein Auffassungsunterschied vor.

1) E. Bidder, Diss. Bonn 1924.
2) S. H. Mitra, Thèse. Paris. 1923.

Tabelle 5

(Cu-Linien in Luft)

λ	Hasbach	Bemerkungen
5220,078	,041	Aretz[1]) ,083
5218,202	,170	„ ,204
5153,233	,226	
5105,551	,551	
4509,387	,391	Hasbach (Funke) ,386
3861,746	,755	
3825,048	,050	
3741,246	,247	
3720,769	,770	
3602,036	,041	Hasbach (Funke) ,038
3599,132	,135	
3279,820	,828	
3273,961	,967	Andere Beobachter ,960—,969
3247,542	,550	„ „ ,540—,554
3243,169	,160	
3208,240	,236	
3194,101	,103	
3093,992	,993	
3073,806	,803	Hasbach (Funke) ,806
3063,419	,416	„ „ ,418
3036,107	,105	„ „ ,107
3010,845	,840	
2997,373	,368	
2961,173	,177	
2882,939	,937	
2766,385	,388	Hasbach (Funke) ,386
2618,376	,381	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

λ	Hasbach	Bidder	Mitra
2303,125	,109	,132	,134
2294,374	,358	,367	
2276,262	,244	,264	,261
2247,008	6,984	,004	
2242,621	,599	,623	,622
2230,088	,071	,089	
2227,776	,74	,768	
2218,112	,079	,105	,107
2215,654	,65	,698	
2214,584	,56	,581	
2210,258	,240		
2199,756	,65	,674	

1) M. Aretz, Ztschr. wiss. Photogr. 9. S. 256. 1911.

5. Es wurde schon mehrfach erwähnt, daß das Aussehen der Linien im Vakuumbogen gegenüber dem gewöhnlichen Bogen stark verändert ist. Im allgemeinen zieht die Herabsetzung des äußeren Druckes eine Verfeinerung der Linien nach sich, die sich unter anderm darin äußert, daß Geister schärfer hervortreten und leichter erscheinen als im gewöhnlichen Bogen. Sie liegen bei dem benutzten Gitter streng symmetrisch zur Hauptlinie und können bei der Vermessung der Platten mit benutzt werden. Im übrigen ist der Vakuumbogen ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Klassifikation der Bogenlinien nach Anregungsstufen. Die Veränderungen gegenüber dem Luftbogen bestehen in einer weitgehenden Entfernung der absorbierenden Schicht und einer Herabsetzung des Druckes in der emittierenden Zone. Besonders die erstere Tatsache äußert sich in charakteristischer Weise an den verschiedenen Linien. Linien, die einer niedrigen Temperaturklasse angehören, werden im gewöhnlichen Bogen in den äußeren, kälteren Teilen des Bogens stark absorbiert und erscheinen in Umkehrung und stark geschwächt. Je höher die Temperatur ist, bei der eine Linie in Absorption auftritt, um so geringer ist die Umkehrung und Schwächung im Luftbogen. Im Vakuumbogen, wo die Absorption stark vermindert ist, wird demnach eine Bogenlinie um so mehr verstärkt sein, je tiefer ihre Anregungstemperatur liegt, und die Umkehrungen werden ganz verschwinden.[1]) Die Erfahrung lehrt ferner, daß die Verschärfung der Linien in ähnlicher Weise am stärksten bei Linien niedriger Temperaturklasse ist, während Linien hoher Temperaturklasse in beiden Fällen kaum Unterschiede im Aussehen aufweisen. Der Emission von Funkenlinien ist der Vakuumbogen wegen der hohen Temperatur seiner Elektroden nicht günstig.

Der graduelle Unterschied der Verstärkung, die die Linien im Vakuumbogen erhalten, ist sehr gut zu erkennen und gestattet eine Klassifikation. Es ist möglich, etwa vier Gruppen zu unterscheiden.

---

1) Eine Ausnahme hiervon machen nur die sogenannten Restlinien, da auch in der dünnen absorbierenden Schicht noch genügend Atome vorhanden sind, die diese Linien absorbieren können.

Die erste Gruppe enthält Linien, die im Luftbogen vollkommen fahl erscheinen; im Ultravioletten, wo ein kontinuierlicher Untergrund im Luftbogen vorhanden ist, erscheinen sie hell auf diesem Grunde. Im Vakuumbogen kommen sie in Emission als feine, mehr oder minder scharfe Linien.[1])

Die zweite Gruppe enthält die im gewöhnlichen Luftbogen umgekehrten Linien, die meist sehr diffus sind, während die Umkehrung selbst scharf erscheint. Im Vakuumbogen sind sie scharf und intensiv. Die Figg. 2 und 3 zeigen den Typus an den Linien 3247 und 3274 in aller Deutlichkeit. Ferner befindet er sich auf Fig. 4 bei 2618.

Gruppe III enthält Emissionslinien im Luftbogen, die im Vakuumbogen scharf erscheinen. Auf Fig. 4 repräsentieren die Linien 5218 und 5220 diesen Typ, auf Fig. 5 ist er noch auffälliger bei 4531, und man erkennt, daß auch innerhalb der Gruppen noch graduelle Unterschiede gemacht werden können.

Gruppe IV unterscheidet sich nicht wesentlich im Vakuum- und im Luftbogen. Typus 3279 auf Fig. 3.

Ich gebe im folgenden die so erhaltenen Ergebnisse einer Durchmusterung des Spektrums.

Gruppe I (diffus und schwach im Luftbogen, scharf im Vakuumbogen)

2293,86	2215,67	2199,60
2230,10	2214,60	2181,73
2227,79	2199,76	2178,96

Gruppe II (umgekehrt im Luft-, scharf im Vakuumbogen)

3273,97	2618,39	2303,13
3247,56	2492,17	2247,01
2824,38	2441,65	2644,28
	2392,65	

Gruppe III (Emissionslinien, die im Vakuumbogen scharf werden)

5292,	4275,13	3194,11
5220,11	4253,3	2766,39
5218,23	4248,97	2406,67
5153,27	3861,77	2369,9
5105,56	3825,07	2319,
4797,	3741,27	2242,63
4530,80	3720,77	2210,27
4480,36	3654,26	

1) Die Erscheinung ist zu fein, um auf den Kopien hervorzutreten.

Gruppe IV (Linien, die sich im Vakuumbogen und im Luftbogen gleich verhalten)

4704,	3208,24	2997,87
4509,38	3093,99	2961,17
3683,43	3073,81	2882,94
3602,05	3063,42	2400,
3599,15	3036,11	2294,87
3279,82	3010,85	2228,87

Von früheren Versuchen einer Klassifikation ist hauptsächlich die Arbeit von King[1]) zu nennen. Seine Gruppeneinteilung beabsichtigte, Bogen- von Funkenlinien zu trennen. Seine Gruppe I enthält ein Gemisch von Bogen- und Funkenlinien, die Gruppen II und III teilen die Bogenlinien in weitere zwei Klassen. Neuere Untersuchungen liegen vor von Zumstein[2]), Shenstone[3]) und Stücklen.[4]) Während die Resultate von Zumstein gering sind, hat Shenstone durch geeignete Anregungsbedingungen das Bogenspektrum ziemlich rein erhalten aber nicht weiter klassifiziert. Frl. Stücklen hat mit dem Unterwasserfunken gearbeitet und gibt eine Einteilung in sechs Klassen. Von diesen ist die erste mit meiner Gruppe I identisch, während sich weiterhin Unterschiede bemerkbar machen.

Der Vollständigkeit halber sei eine auffallende Liniengruppe, über die schon Barnes[5]) berichtet, neuerdings erwähnt. Es sind die Linien

4866,7	4674,8 +	4507,6 +
4797,	4642,6	4378,1 +
4793,8	4587,0 +	4259,5 +
4765,5	4539,7	4253,3 ?
4697,5 +	4513,2	4242,8

Es sind dies Linien, die im Vakuumbogen auffällig geschwächt und teilweise fast ganz zum Verschwinden gebracht werden (+). Barnes fügt noch einige ultraviolette Linien hinzu, an denen ich den Effekt nicht beobachtet habe. Die Linien dieser Gruppe sind äußerst diffus und zum Teil sehr intensiv[6]); es bleibt dahingestellt, ob sie dem Funkenspektrum angehören.

1) A. S. King, Astrophys. Journ. 20. S. 21. 1904.
2) R. V. Zumstein, Phys. Rev. 25. S. 523. 1925.
3) A. G. Shenstone, Phil. Mag. 49. S. 951. 1925.
4) H. Stücklen, a. a. O.
5) A. J. Barnes, Astrophys. Journ. 34. S. 154. 1911.
6) Vgl. Abb. 4. λ 4540.

Bei der Ausführung dieser Arbeit wurden Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft benutzt, für die auch an dieser Stelle gedankt sein möge. Gleichfalls danken möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. Konen für die Unterstützung, die er mir bei dieser Untersuchung hat zuteil werden lassen.

Zusammenfassung

Das Bogenspektrum des Cu wird sowohl bei normalem wie bei vermindertem Druck im Bereiche λ 2100—5200 ausgemessen. Die Druckverschiebungen für eine Reihe von Linien werden bestimmt und die Gesetzmäßigkeiten mittels der verbesserten Wellenlängen nachgeprüft. Es werden Anwendungen gemacht auf die Klassifizierung der Bogenlinien und das System der Wellenlängennormalen.

(Eingegangen 27. April 1926.)

7. *Erwiderung an Hrn. T. Schlomka; von Carl Ramsauer*

Die Schärfe der Schlomkaschen Erwiderung[1]) zwingt mich zu meinem Bedauern, noch einmal das Wort zu nehmen. Ich hatte in meiner ersten Entgegnung[2]) ausführlich das Besondere meines Gedankenganges, der mich bei der ganzen Arbeit geleitet hat, auseinandergesetzt. Man kann diesen Gedankengang als Ganzes ablehnen, wie ich es selbst jedem freigestellt habe, man kann auch Einzelheiten innerhalb dieses Gedankenganges angreifen, man darf aber diesen besonderen Gedankengang bei der Kritik von Einzelheiten nicht einfach ignorieren. Die betreffenden Überlegungen (erster Absatz der Schlomkaschen Erwiderung) werden in der ursprünglichen Arbeit ausdrücklich mit den Worten „in diesem prinzipiellen Zusammenhang" eingeleitet und der Versuch, zu welchem sie führen, wird in meiner ersten Entgegnung als „in anderem Zusammenhange ganz überflüssig" bezeichnet; es ist daher völlig ungerechtfertigt, einen herausgerissenen Einzelsatz so zu beurteilen, als wenn es sich um die Darstellung in einem Lehrbuch der Elektrizitätslehre handelte. —

Zum Schlusse schließe ich mich darin Hrn. Schlomka gerne an, daß ich das Urteil dem Leser überlasse, und zwar das Urteil darüber, was in dieser ganzen Polemik „einzig dastehend" ist.

Danzig, 7. Mai 1926.

1) T. Schlomka, Ann. d. Phys. 79. S. 583—584. — Auf die Methode der Herren Wilson u. Lutz war ich selbst schon in meiner ursprünglichen Arbeit, Ann. d. Phys. 75. S. 455, ausführlich eingegangen.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 79. S. 89—93.

(Eingegangen 10. Mai 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

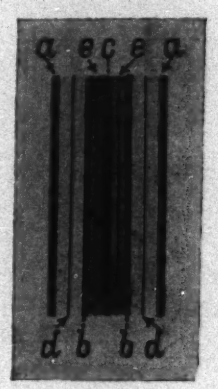


Fig. 1

Fig. 2 $\lambda = 3719{,}09$ Å.-E.

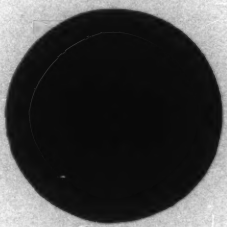


Fig. 3 $\lambda = 2857{,}81$ Å.-E.

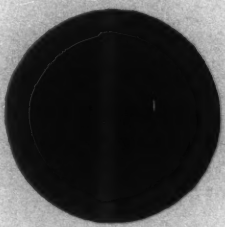


Fig. 4 $\lambda = 4553{,}14$ Å.-E.

Fig. 5 $\lambda = 3609{,}70$ Å.-E.

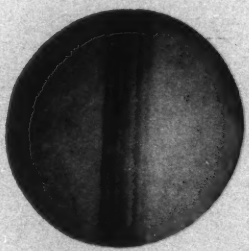


Fig. 6 $\lambda = 3020{,}80$ u. $\lambda = 3021{,}86$ Å.-E.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

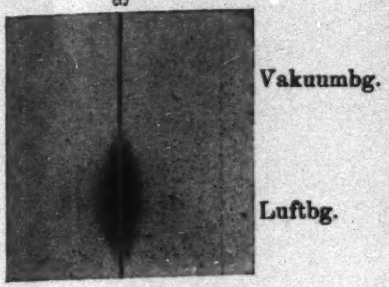


Fig. 2

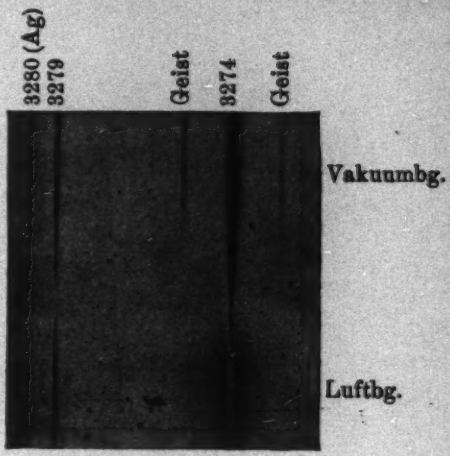


Fig. 3

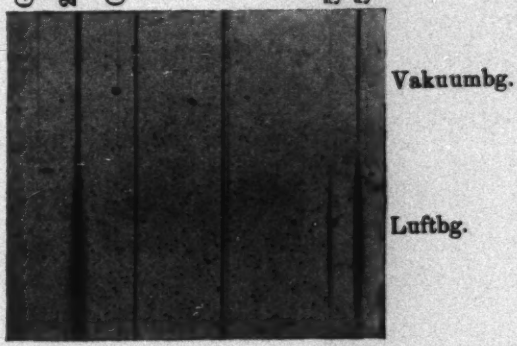


Fig. 4

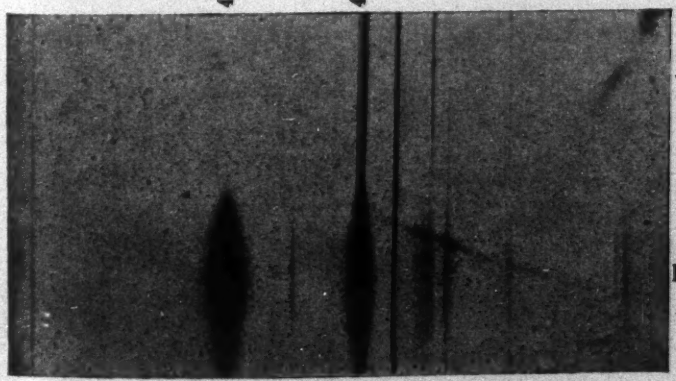


Fig. 5

1926 № 13

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* von E. Schrödinger

(Dritte[1]) Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien.)

Einleitung. Inhaltsübersicht

Wie schon am Ende der letzten Mitteilung[2]) angegeben, läßt sich das praktisch zugängliche Anwendungsgebiet der Eigenwerttheorie schon mittels verhältnismäßig elementarer Methoden ziemlich bedeutend über das Gebiet der „direkt lösbaren" Probleme hinaus erweitern, indem man sich überlegt, daß sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen auch für *solche* Randwertprobleme leicht näherungsweise angeben lassen, die einem direkt lösbaren Problem hinreichend benachbart sind. Wir wollen das, in Analogie zur Mechanik, die *Störungstheorie* für das Eigenwertproblem nennen. Sie beruht auf der wichtigen *Stetigkeitseigenschaft* der Eigenwerte und Eigenfunktionen[3]), wobei für uns hauptsächlich die *stetige* Abhängigkeit von den *Koeffizienten* der Differentialgleichung, weniger diejenige von der Ausdehnung des Grundgebietes und von den Randbedingungen in Betracht kommt, da ja in unserem Falle das Grundgebiet („ganzer q-Raum") und die Randbedingungen („Endlichbleiben") im allgemeinen beim ungestörten und beim gestörten Problem übereinstimmen werden.

Die Methode ist im wesentlichen schon von Lord Rayleigh benützt worden, der in der „Theory of sound" (2. Aufl. Bd. I, S. 115—118. London 1894) die Schwingungen einer Saite mit *kleinen Unhomogenitäten* untersucht.[4]) Hier liegt der besonders einfache Fall vor, daß die Differentialgleichung des ungestörten Problems *konstante* Koeffizienten hat und nur die Störungs-

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 361, 489. 1926; ferner auch ebendort S. 734.
2) a. a. O. S. 526.
3) „Courant-Hilbert" Kap. VI. § 2, 4. S. 337.
4) Courant-Hilbert, Kap. V, § 5, 2. S. 241.

glieder beliebige Funktionen entlang der Saite sind. Nicht nur in diesem Punkt ist eine vollkommene Verallgemeinerung möglich, sondern wichtig ist insbesondere die Verallgemeinerung auf *mehrere* independente Variable, d. h. auf *partielle* Differentialgleichungen, wobei dann das Auftreten *mehrfacher Eigenwerte* beim ungestörten Problem und das *Aufspalten* eines solchen mehrfachen Eigenwertes beim Hinzufügen eines Störungsgliedes von allergrößtem Interesse für wohlbekannte spektroskopische Fragen ist (Zeemaneffekt, Starkeffekt, Multipletts). — Ich lege bei der Darstellung der Störungstheorie im folgenden *I. Teil*, der übrigens dem Mathematiker kaum wirklich neues bringen dürfte, weniger Wert auf *größtmögliche* Allgemeinheit als auf ein möglichst klares Hervortreten der äußerst einfachen Grundlagen. Aus ihnen ergibt sich jede wünschenswerte Verallgemeinerung im Bedarfsfall ganz von selbst. Im *zweiten Teil* wird als Anwendungsbeispiel der Starkeffekt behandelt, und zwar nach *zwei* Methoden, deren *erste* das Analogon zu der Epsteinschen Methode ist, durch welche dieser Forscher vom Boden der durch Quantenbedingungen ergänzten klassischen Mechanik aus das Problem zum erstenmal gelöst hat[1]), während die *zweite*, viel allgemeinere, das Analogon zur Methode der säkulären Störungen[2]) bildet. Bei der *ersten* hier dargelegten Methode wird nämlich davon Gebrauch gemacht, daß sich auch hier, in der Wellenmechanik, das gestörte Problem in *parabolischen* Koordinaten „separieren" läßt, und es wird erst auf die totalen Differentialgleichungen, in welche die ursprüngliche Schwingungsgleichung zerfällt, die Störungstheorie angewendet. Letztere übernimmt dabei lediglich die Aufgabe, die in der älteren Theorie dem eleganten Sommerfeldschen komplexen Integrationsverfahren zur genäherten Ausrechnung der Quantenintegrale[3]) zufiel. — Bei der *zweiten* Methode wird davon abgesehen, daß sich im Falle des Starkeffektes gerade zufällig auch für das gestörte Problem ein exaktes Separationskoordinatensystem angeben läßt, und es wird die Störungstheorie direkt auf die *partielle* Differentialgleichung angewendet. Dieses letztere Verfahren, obgleich

1) P. S. Epstein, Ann. d. Phys. 50. S. 489. 1916.
2) N. Bohr, Kopenhagener Akademie (8) IV. 1, 2. S. 69ff. 1918.
3) A. Sommerfeld, „Atombau" 4. Aufl. S. 772.

theoretisch schöner, weil verallgemeinerungsfähiger, erweist sich aber hier, in der Wellenmechanik, als das mühevollere.

Auch zum Intensitätenproblem der Starkeffektkomponenten wird im II. Teil einiges beigebracht; es werden Aufspaltungsbilder berechnet, die sogar im ganzen genommen etwas besser mit der Erfahrung übereinstimmen als die wohlbekannten von Kramers[1]) korrespondenzmäßig berechneten.

Wesentlich größeres Interesse wird natürlich die (hier noch nicht durchgeführte) Anwendung auf den *Zeemaneffekt* bieten. Diese erscheint mir unlöslich geknüpft an eine korrekte Formulierung des *relativistischen* Problems in der Sprache der Wellenmechanik, weil bei vierdimensionaler Formulierung das Vektorpotential von selbst dem skalaren ebenbürtig an die Seite tritt. Schon in der ersten Mitteilung wurde erwähnt, daß das relativistische Wasserstoffatom sich zwar ohne weiteres behandeln läßt, aber zu „halbzahligen" Azimutalquanten, also zu einem Widerspruch mit der Erfahrung führt. Es mußte also noch „etwas fehlen". Seither habe ich aus den äußerst wichtigen Publikationen von G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit[2]), dann aus mündlichen und brieflichen Mitteilungen von Paris (P. Langevin) und Kopenhagen (W. Pauli) gelernt, *was* fehlt: in der Sprache der Elektronenbahnentheorie der *Drehimpuls* des Elektrons um seine Achse, der ihm ein *magnetisches Moment* verleiht. Die Äußerungen der genannten Forscher, zusammen mit zwei sehr bedeutungsvollen Arbeiten von Slater[3]) und Sommerfeld und Unsöld[4]) über das Balmerspektrum lassen keinen Zweifel, daß durch die Einführung der ebenso paradoxen als glücklichen Konzeption des Elektroneneigenimpulses die Elektronenbahnentheorie der beängstigenden Fülle von Schwierigkeiten, welche sich in letzter Zeit zu häufen begannen, Herrin zu werden vermag (anomaler Zeemaneffekt; Paschen-Backeffekt der Balmerlinien; irreguläre und reguläre Röntgendubletts; Analogie der letzteren mit den Alkali-

1) H. A. Kramers, Kopenhagener Akademie (8) III, 3. S. 287. 1919.

2) G. E. Uhlenbeck u. S. Goudsmit, Physica 1925; Die Naturwissenschaften 1926; Nature, 20. Febr. 1926; vgl. auch L. H. Thomas, Nature, 10. April 1926.

3) J. C. Slater, Proc. Americ. Nat. Acad. 11. S. 732. 1925.

4) A. Sommerfeld u. A. Unsöld, Ztschr. f. Phys. 36. S. 259. 1926.

dubletts u. a.). Man wird versuchen müssen, den Uhlenbeck-Goudsmitschen Gedanken in die Wellenmechanik aufzunehmen. Ich glaube, daß sie diesem Gedanken einen sehr geeigneten Nährboden darbietet, da in ihr das Elektron nicht mehr eine Punktladung ist, sondern kontinuierlich den Raum durchflutet[1]), so daß die unangenehme Vorstellung des „rotierenden Massenpunktes" vermieden wird. In der vorliegenden Mitteilung ist aber die Aufnahme dieses Gedankens noch nicht versucht.

In den *dritten Teil*, als „mathematischen Anhang" sind eine größere Zahl uninteressanter Ausrechnungen verwiesen, hauptsächlich Quadraturen über Produkte von Eigenfunktionen, die im zweiten Teil benötigt werden. *Die Formeln des Anhangs sind mit (101), (102) usw. numeriert.*

I. Störungstheorie

§ 1. Eine einzige unabhängige Variable

Wir betrachten einen linearen homogenen Differentialausdruck zweiter Ordnung, den wir unbeschadet der Allgemeinheit in selbstadjungierter Form annehmen dürfen

$$L[y] = py'' + p'y' - qy. \tag{1}$$

y ist die abhängige Funktion, p, p' und q sind stetige Funktionen der unabhängigen Variablen x, und es sei $p \geqslant 0$; ein Strich bedeutet die Ableitung nach x (es ist also p' die Ableitung von p, was die Bedingung für Selbstadjungiertheit ist).

Nun sei $\varrho(x)$ eine weitere stetige Funktion von x, die nicht negativ wird und im allgemeinen auch nicht verschwindet. Wir betrachten das Sturm-Liouvillesche Eigenwertproblem[2]):

$$L[y] + E\varrho y = 0. \tag{2}$$

Es besteht erstens darin, alle *diejenigen* Werte der Konstante E („Eigenwerte") aufzufinden, für welche die Gleichung (2) Lösungen $y(x)$ besitzt, die innerhalb eines gewissen Grundgebietes stetig sind, nicht identisch verschwinden und in den Randpunkten gewissen „Randbedingungen" genügen; zweitens in der Auffindung dieser Lösungen („Eigenfunktionen") selbst. In den Fällen, um die es sich in der Atommechanik handelt, sind

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 755. 1926.
2) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 238f.

Grundgebiet und Randbedingungen stets „natürliche", ersteres reicht z. B. von 0 bis ∞, wenn x den Betrag des Radiusvektors oder eine ihrer Natur nach positive parabolische Koordinate bedeutet, und die Randbedingungen sind in diesen Fällen: *Endlichbleiben.* Oder, wenn z. B. x ein Azimut bedeutet, so ist das Grundgebiet das Intervall 0 bis 2π und die Randbedingung: Wiederkehr des Anfangswertes von y und von y' am Ende des Intervalls („Periodizität").

Nur im Falle der Periodizitätsbedingung treten auch bei *einer* unabhängigen Variablen *mehrfache* und zwar doppelte Eigenwerte auf; worunter man versteht, daß zu demselben Eigenwert *mehrere* (im besonderen zwei) linear unabhängige Eigenfunktionen gehören. Wir wollen diesen Fall einfachheitshalber jetzt ausschließen, da er sich an Hand der Entwicklungen des folgenden Paragraphen leicht nachtragen läßt. Ebenso werden wir, zur Erleichterung der Formeln, der bei unendlichem Grundgebiet bestehenden Möglichkeit, daß auch ein „Streckenspektrum" (d. h. ein *Kontinuum* von Eigenwerten) vorliegen kann, in der Schreibweise nicht ausdrücklich Rechnung tragen.

Sei nun $y = u_i(x)$, $i = 1, 2, 3 \ldots$, die Reihe der Sturm-Liouvilleschen Eigenfunktionen; dann bildet die Reihe der Funktionen $u_i(x)\sqrt{\varrho(x)}$, $i = 1, 2, 3 \ldots$, ein *vollständiges Orthogonalsystem* für das Grundgebiet; d. h. erstens, wenn $u_i(x)$ und $u_k(x)$ die zu den Eigenwerten E_i bzw. E_k gehörigen Eigenfunktionen sind, so ist

$$\int \varrho(x)\, u_i(x)\, u_k(x)\, dx = 0 \quad \text{für} \quad i \neq k \tag{3}$$

(Integrale ohne Grenzen beziehen sich in dieser ganzen Abhandlung stets auf das Grundgebiet.) Der Ausdruck „vollständig" bedeutet: eine zunächst willkürliche stetige Funktion wird durch die bloße Forderung, daß sie auf *allen* Funktionen $u_i(x)\sqrt{\varrho(x)}$, orthogonal sein soll, zu identischem Verschwinden verurteilt. (Kürzer: „es gibt keine weitere Orthogonalfunktion zu dem System.") Die Eigenfunktionen $u_i(x)$ können und wollen wir bei allgemeinen Überlegungen stets als „normiert" ansehen, d. h. wir denken den konstanten Faktor, der in jeder von ihnen, wegen der Homogenität von (2), noch willkürlich ist, *so*

bestimmt, daß das Integral (3) für $i = k$ den Wert Eins erhält. — Endlich erinnern wir noch daran, daß die Eigenwerte von (2) sicherlich alle *reell* sind.

Seien nun die Eigenwerte E_i und die Eigenfunktionen $u_i(x)$ von (2) *bekannt*. Wir richten fortan auf einen *bestimmten* Eigenwert, sagen wir E_k und die zugehörige Eigenfunktion $u_k(x)$ das spezielle Augenmerk und fragen uns: wie ändern sich dieselben, wenn wir an dem Problem weiter nichts ändern, als daß wir auf der linken Seite von (2) ein kleines „Störungsglied" hinzufügen, dem wir vorerst die Form

$$-\lambda r(x) y \tag{4}$$

geben wollen? Dabei soll λ eine kleine Größe (Störungsparameter) sein, $r(x)$ eine beliebige stetige Funktion von x. Es handelt sich also einfach um eine leichte Abänderung des Koeffizienten q in dem Differentialausdruck (1). — Aus den in der Einleitung erwähnten Stetigkeitseigenschaften der Eigengrößen wissen wir nun, daß das abgeänderte Sturm-Liouvillesche Problem

$$L[y] - \lambda r y + E \varrho y = 0 \tag{2'}$$

jedenfalls für hinreichend kleines λ Eigengrößen in der unmittelbaren Nachbarschaft von E_k, u_k haben muß, die wir versuchsweise in der Form ansetzen

$$E_k^* = E_k + \lambda \varepsilon_k \; ; \quad u_k^* = u_k(x) + \lambda v_k(x). \tag{5}$$

Gehen wir mit diesem Ansatz in die Gleichung (2'), so ergibt sich mit Rücksicht darauf, daß u_k der Gleichung (2) genügt, unter konsequenter Vernachlässigung von λ^2 und nach Fortkürzen eines Faktors λ:

$$L[v_k] + E_k \varrho v_k = (r - \varepsilon_k \varrho) u_k. \tag{6}$$

Zur Bestimmung der Störung v_k der Eigen*funktion* erhalten wir also, wie der Vergleich von (2) und (6) lehrt, eine *inhomogene* Gleichung, welche gerade zu *derjenigen* homogenen Gleichung gehört, der unsere ungestörte Eigenfunktion u_k genügt (denn in (6) steht ja an der Stelle von E der spezielle Eigenwert E_k). Auf der rechten Seite dieser inhomogenen Gleichung kommt, außer Bekanntem, noch die unbekannte Störung ε_k des Eigen*wertes* vor.

Dieses Vorkommen von ε_k dient gerade zur Berechnung dieser Größe, noch *vor* der Berechnung von v_k. Bekanntlich hat nämlich — und dies ist nun der *springende Punkt der ganzen Störungstheorie* — die inhomogene Gleichung, für einen *Eigenwert* der homogenen, überhaupt *nur dann* und immer dann eine Lösung, wenn ihre rechte Seite auf der zugehörigen Eigenfunktion (im Falle mehrfacher Eigenwerte: auf allen zugehörigen Eigenfunktionen) *orthogonal* ist.[1]) (In der physikalischen Interpretation als Saitenschwingung bedeutet dieser mathematische Satz: wenn die Kraft mit einer Eigenschwingung in Resonanz ist, muß sie in ganz besonderer Weise über die Saite verteilt sein, nämlich so, daß sie an der betreffenden Eigenschwingung keine Arbeit leistet; sonst wächst die Amplitude über alle Grenzen, ein stationärer Zustand ist unmöglich.)

Die rechte Seite von (6) muß also auf u_k orthogonal sein, d. h. es muß

$$\int (r - \varepsilon_k \varrho)\, u_k^2\, dx = 0 \tag{7}$$

oder

$$\varepsilon_k = \frac{\int r\, u_k^2\, dx}{\int \varrho\, u_k^2\, dx} \tag{7'}$$

oder, wenn wir die u_i bereits normiert denken, noch einfacher:

$$\varepsilon_k = \int r\, u_k^2\, dx\,. \tag{7''}$$

Diese einfache Formel drückt die Eigenwertstörung (erster Ordnung) durch die Störungsfunktion $r(x)$ und durch die ungestörte Eigenfunktion $u_k(x)$ aus. Wenn man bedenkt, daß bei unseren Problemen der Eigenwert die mechanische Energie bedeutet, oder doch zu ihr in Parallele tritt, und daß die Eigenfunktion u_k in Parallele tritt zu der „Bewegung mit der Energie E_k" so erkennt man in (7'') die vollständige Parallele des wohlbekannten Satzes aus der Störungstheorie der klassischen Mechanik: die Energiestörung ist in erster Näherung gleich der Störungsfunktion, gemittelt über die ungestörte Bewegung. — Etwas rein Äußerliches betrifft folgende Bemerkung: es ist in der Regel sinngemäß oder mindestens ästhetisch,

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 10, 2. S. 277.

in *allen* über das Grundgebiet erstreckten Integralen den Faktor $\varrho(x)$ im Integranden explizite hervortreten zu lassen. Will man das auch im Integral (7′) tun, so hat man als Störungsfunktion nicht $r(x)$ sondern $r(x)/\varrho(x)$ anzusprechen und den Ansatz (4) dementsprechend umzuschreiben. Wir bleiben aber, da es ganz belanglos ist, bei der einmal gewählten Bezeichnung.

Wir haben noch $v_k(x)$, die Störung der Eigen*funktion*, aus (6) zu bestimmen. Die inhomogene Gleichung (6) löst man[1]), indem man für v_k eine Reihe nach Eigenfunktionen ansetzt

$$v_k(x) = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} u_i(x) \tag{8}$$

und die durch $\varrho(x)$ dividierte rechte Seite gleichfalls in eine Reihe nach den Eigenfunktionen entwickelt

$$\left(\frac{r(x)}{\varrho(x)} - \varepsilon_k\right) u_k(x) = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} u_i(x), \tag{9}$$

wobei

$$\begin{cases} c_{ki} = \int (r - \varepsilon_k \varrho) u_k u_i \, dx \\ \quad = \int r u_k u_i \, dx \quad \text{für} \quad i \neq k \\ \quad = 0 \qquad\qquad \text{für} \quad i = k, \end{cases} \tag{10}$$

letzteres wegen (7). Geht man mit (8) und (9) in (6) ein, so kommt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} (L[u_i] + E_k \varrho u_i) = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \varrho u_i . \tag{11}$$

Da nun u_i der Gleichung (2) mit $E = E_i$ genügt, kommt:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \gamma_{ki} \varrho (E_k - E_i) u_i = \sum_{i=1}^{\infty} c_{ki} \varrho u_i . \tag{12}$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten rechts und links sind alle γ_{ki} bestimmt, außer γ_{kk}. Es ist

$$\gamma_{ki} = \frac{c_{ki}}{E_k - E_i} = \frac{\int r u_k u_i \, dx}{E_k - E_i} \quad \text{für} \quad i \neq k, \tag{13}$$

1) Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 240 u. § 10. S. 279.

während γ_{kk} begreiflicherweise vollkommen unbestimmt bleibt. Diese Unbestimmtheit entspricht dem Umstand, daß uns auch für die gestörte Eigenfunktion noch die Normierungsforderung freisteht. Trägt man (8) in (5) ein und verlangt für $u_k^*(x)$ dieselbe Normierung wie für $u_k(x)$, (wobei Größen von der Ordnung λ^2 grundsätzlich zu vernachlässigen sind), so erkennt man unmittelbar $\gamma_{kk} = 0$. Mit (13) erhält man nun für die *gestörte Eigenfunktion*

$$u_k^*(x) = u_k(x) + \lambda \sum_{i=1}^{\infty}{}' \frac{u_i(x) \int r\, u_k\, u_i\, dx}{E_k - E_i}. \tag{14}$$

(Der Apostroph am Summenzeichen bedeutet, daß das Glied $i = k$ fortzubleiben hat.) Und der zugehörige gestörte Eigenwert ist nach dem früheren

$$E_k^* = E_k + \lambda \int r\, u_k^2\, dx. \tag{15}$$

Durch Einsetzen in (2′) kann man sich überzeugen, daß (14) und (15) dem Eigenwertproblem in der beabsichtigten Näherung wirklich genügen. Diese Verifikation ist notwendig, da die in (5) vorausgesetzte Entwicklung nach *ganzen* Potenzen des Störungsparameters keine notwendige Folge der Stetigkeit ist.

Das hier für den einfachsten Fall ziemlich ausführlich auseinandergesetzte Verfahren ist nach vielen Richtungen verallgemeinerungsfähig. Erstens kann man natürlich in ganz ähnlicher Weise nun auch die Störung zweiter, dann dritter usw. Ordnung in λ berücksichtigen, wobei stets zuerst der nächstgenauere Eigenwert, sodann die nächstgenauere Eigenfunktion ermittelt wird. Unter Umständen wird es dabei geboten sein — ganz wie in der mechanischen Störungstheorie — schon die Störungsfunktion selbst als eine Potenzreihe in λ aufzufassen, deren Glieder bei den einzelnen Etappen erst nach und nach ins Spiel treten. Diese Fragen werden von Hrn. E. Fues in einer gleichzeitig erscheinenden Arbeit im Zusammenhang mit der Anwendung auf die Theorie der *Bandenspektren* eingehend besprochen.

Zweitens kann man in ganz derselben Weise, wie wir oben eine Störung des Gliedes $-qy$ im Differentialoperator (1) betrachtet haben, nun auch eine Störung des Gliedes mit y' ins Auge fassen. Der Fall ist wichtig, denn auf eine Störung

dieser Art — freilich an einer Gleichung mit mehreren unabhängigen Variablen — führt ohne Zweifel der Zeemaneffekt. Dabei verliert die Gleichung durch die Störung ihre selbstadjungierte Form, was im Falle einer einzigen Variablen nicht sehr wesentlich ist. Bei einer partiellen Differentialgleichung aber kann dieser Verlust zur Folge haben, daß bei reellem Störungsglied die gestörten Eigenwerte nicht mehr reell sind; und natürlich auch umgekehrt: daß ein imaginäres Störungsglied eine reelle, physikalisch sinnvolle Störung zur Folge hat.

Man kann auch noch weiter gehen und eine Störung des Gliedes mit y'' betrachten. Ja, es hindert nichts, schließlich ganz allgemein einen beliebigen „unendlich kleinen" linearen[1]) und homogenen Differentialoperator, auch von höherer als der zweiten Ordnung, als Störungsglied hinzuzufügen und die Störungen in ganz derselben Weise zu berechnen wie oben. Dabei würde man jedoch mit Vorteil davon Gebrauch zu machen haben, daß sich die zweiten und höheren Derivierten der Eigenfunktionen nach der Differentialgleichung selbst durch die nullte und erste ausdrücken lassen, so daß sich dieser allgemeine Fall in gewissem Sinn auf die beiden zuerst betrachteten Spezialfälle — Störung der Glieder mit y und mit y' — zurückführen läßt.

Endlich liegt es auf der Hand, daß auch die Übertragung auf Gleichungen von höherer als der zweiten Ordnung möglich ist.

Zweifellos die wichtigste Verallgemeinerung ist aber diejenige auf mehrere unabhängige Variable, d. h. auf partielle Differentialgleichungen. Denn *dieses* Problem liegt ja von Haus aus im allgemeinen vor; und nur in Ausnahmsfällen wird es möglich sein, auch die gestörte partielle Differentialgleichung durch Einführung passender Variablen in einzelne Differentialgleichungen mit nur je einer Variablen zu zerfällen.

§ 2. Mehrere unabhängige Variable (partielle Differentialgleichung)

Wir wollen auch die mehreren unabhängigen Veränderlichen in den Formeln symbolisch durch das *eine* Zeichen x

1) Selbst die Beschränkung „linear" dürfte nicht unbedingt nötig sein.

andeuten und kurz $\int dx$ (statt $\int \dots \int dx_1\, dx_2 \dots$) für ein über das mehrfach ausgedehnte *Grundgebiet* erstrecktes Integral schreiben. Die Schreibweise ist von der Theorie der Integralgleichungen her bekannt und bietet hier wie dort den Vorteil, daß nicht die vermehrte Zahl der Variablen an und für sich, sondern nur *wesentlich* neue Vorkommnisse, die damit verbunden sein *können*, die Formelbilder abändern.

Es soll nun also $L[y]$ einen selbstadjungierten *partiellen* linearen Differentialausdruck zweiter Ordnung bedeuten, dessen explizite Form wir gar nicht anzuschreiben brauchen; ferner sei $\varrho(x)$ wieder eine im allgemeinen nicht verschwindende positive Funktion der unabhängigen Variablen (Plural). Die Voraussetzung „selbstadjungiert" ist *jetzt* nicht mehr belanglos, weil sie sich jetzt im allgemeinen nicht mehr, wie bei *einer* Variablen, durch Multiplikation mit einer passend gewählten $f(x)$ herbeiführen läßt. Speziell bei den Differentialausdrücken der Wellenmechanik ist das aber der Fall, weil sie aus einem Variationsprinzip entspringen.

Nach diesen Feststellungen bzw. Verabredungen können wir die Gleichung (2) von § 1

$$L[y] + E\varrho y = 0 \tag{2}$$

als die Formulierung des Sturm-Liouvilleschen Eigenwertproblems auch im Falle mehrerer Variabler ansehen. Alles dort über die Eigenwerte und Eigenfunktionen, ihre Orthogonalität, Normierung usw. Gesagte und ebenso *die ganze dort entwickelte Störungstheorie*, kurz der ganze § 1, bleibt bei der getroffenen Verabredung über die abkürzende Bezeichnungsweise *unverändert aufrecht, wenn* alle Eigenwerte *einfach* sind. Und nur das *eine* bleibt *nicht* aufrecht: daß sie einfach sein *müssen*.

Gleichwohl ist, vom rein mathematischen Standpunkt, Einfachheit der Eigenwerte auch bei mehreren Variablen als der *allgemeine* Fall anzusehen, Mehrfachheit als ein spezielles Vorkommnis, das freilich in den *Anwendungen* wegen des besonders einfachen und symmetrischen Baues der auftretenden Differentialausdrücke $L[y]$ (und der „Randbedingungen") die *Regel* bildet. Mehrfachheit der Eigenwerte entspricht der *Ent-*

artung in der Theorie der bedingt periodischen Systeme und ist daher für die Quantentheorie von ganz besonderem Interesse.

Ein Eigenwert E_k heißt α-fach, wenn die Gleichung (2) für $E = E_k$ nicht nur *eine* sondern genau α linear unabhängige Lösungen besitzt, die den Randbedingungen genügen. Wir wollen sie mit

$$u_{k1}, u_{k2}, \cdots u_{k\alpha} \tag{16}$$

bezeichnen. Dann gilt, daß jede dieser α Eigenfunktionen jedenfalls zu jeder *anderen* Eigenfunktion, die zu einem *anderen* Eigenwert gehört, *orthogonal* ist (unter Zuziehung des Faktors $\varrho(x)$, vgl. (3)). Dagegen besitzen die α Funktionen (16) *untereinander* diese Orthogonalitätseigenschaft im allgemeinen *noch nicht*, wenn von ihnen nichts weiter vorausgesetzt wird, als daß sie α linear unabhängige Eigenfunktionen zum Eigenwert E_k sind. Denn dann kann man mit gleichem Recht an ihre Stelle setzen: beliebige α linear unabhänge lineare (mit konstanten Koeffizienten) Aggregate ihrer selbst. Anders ausgedrückt: die Funktionenreihe (16) ist zunächst noch bis auf eine lineare (mit konstanten Koeffizienten) Transformation von nichtverschwindender Determinante *unbestimmt* und eine solche Transformation *zerstört* im allgemeinen die gegenseitige Orthogonalität.

Durch eine solche Transformation läßt sich aber die gegenseitige Orthogonalität auch stets *herbeiführen* und zwar noch auf unendlich viele Arten; welch letzteres daraus hervorgeht, daß ja eine *orthogonale* Transformation die gegenseitige Orthogonalität *nicht* zerstört. Man pflegt es nun einfach mit zur *Normierung* zu rechnen, daß die Orthogonalität bereits für *alle* Eigenfunktionen herbeigeführt ist, auch für diejenigen, die zu *demselben* Eigenwert gehören. Wir wollen unsere u_{ki} bereits auch in dieser Weise *normiert* annehmen, und zwar natürlich für *jeden* Eigenwert. Dann gilt also

$$\left\{\begin{aligned} &\int \varrho(x) u_{ki}(x) u_{k'i'}(x)\,dx = 0 \quad \text{wenn } (k, i) \neq (k'\, i') \\ &\qquad\qquad = 1 \quad \text{wenn sowohl } k' = k \text{ als auch } i' = i. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Jede der endlichen Reihen von Eigenfunktionen u_{ki}, die man für *konstantes* k und *variierendes* i erhält, ist dann nur noch bis auf eine *orthogonale* Transformation unbestimmt.

Wir wollen nun die Ereignisse, die beim Hinzufügen eines Störungsgliedes zu der Differentialgleichung (2) eintreten, zunächst mit Worten, ohne Formeln, besprechen. Die Hinzufügung des Störungsgliedes wird die oben erwähnte Symmetrie der Differentialgleichung, der die Mehrfachheit der (oder gewisser) Eigenwerte zu verdanken ist, im allgemeinen beseitigen. Da jedoch die Eigenwerte und Eigenfunktionen *stetig* von den Koeffizienten der Differentialgleichung abhängen, wird bei kleiner Störung an die Stelle des α-fachen Eigenwertes E_k eine Gruppe von α Stück nahe beieinander und bei E_k liegenden Eigenwerten treten. Der α-fache Eigenwert wird *aufgespalten*. Natürlich kann es, wenn die Störung die Symmetrie nicht völlig aufhebt, vorkommen, daß die Aufspaltung nicht vollständig ist, sondern bloß mehrere, zum Teil immer noch mehrfache Eigenwerte von, in summa, gleicher Vielfachheit an die Stelle von E_k treten („*teilweise* Aufhebung der Entartung").

Was nun die gestörten Eigen*funktionen* anbetrifft, so müssen diejenigen α Stück, die zu den α aus E_k entspringenden Eigenwerten gehören, selbstverständlich gleichfalls, wegen der Stetigkeit, den zu E_k gehörigen ungestörten Eigenfunktionen u_{ki}; $i = 1, 2, 3 \ldots \alpha$ unendlich nahe liegen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß die letztgenannte Funktionenreihe, wie wir oben festgestellt haben, nur *bis auf eine willkürliche orthogonale Transformation* festgelegt ist. *Einer* der unendlich vielen Bestimmungen, deren die Eigenfunktionenreihe u_{ki}; $i = 1, 2, 3 \ldots \alpha$ fähig ist, wird die Reihe der gestörten Funktionen unendlich nahe liegen; und zwar, wenn der Eigenwert E_k völlig aufspaltet, *einer ganz bestimmten*! Denn zu den einzelnen einfachen Eigenwerten, in die er zerfällt, gehören ja dann völlig eindeutig bestimmte Eigenfunktionen.

Diese durch die Art der Störung eindeutig festgelegte spezielle Bestimmung der *ungestörten* Eigenfunktionen, die sinngemäß als die „nullte Näherung" für die *gestörten* Eigenfunktionen zu bezeichnen ist, wird natürlich im allgemeinen *nicht* mit derjenigen Bestimmung der ungestörten Eigenfunktionen zusammenfallen, die gerade zufällig von Haus aus vorliegt. Jede zu einem bestimmten α-fachen Eigenwert E_k gehörige Gruppe der letzteren wird vielmehr zuerst einer durch die Art der Störung bestimmten orthogonalen Substitution

unterworfen werden müssen, bevor sie als Ausgangspunkt, als „nullte Näherung", für die genauere Bestimmung der gestörten Eigenfunktionen dienen kann. *Die Bestimmung dieser orthogonalen Substitutionen* — je eine für jeden mehrfachen Eigenwert — *ist das einzige wesentlich neue Moment*, das durch die vermehrte Variablenzahl bzw. durch das Auftreten mehrfacher Eigenwerte neu hinzukommt. Die Bestimmung dieser Substitutionen bildet das genaue Gegenstück zu der Auffindung eines angenäherten Separationssystems für die gestörte Bewegung in der Theorie der bedingt periodischen Systeme. Wie wir sogleich sehen werden, läßt sich die Bestimmung der Substitutionen stets in prinzipiell einfacher Weise leisten, sie erfordert für jeden α-fachen Eigenwert lediglich die Hauptachsentransformation einer quadratischen Form von α (also endlich vielen!) Veränderlichen.

Ist die Substitution einmal vollzogen, dann verläuft die Berechnung der Näherungen *erster* Ordnung fast wörtlich genau so wie im § 1. Der einzige Unterschied ist, daß dem Apostrophen beim Summenzeichen in der Gleichung (14) die Bedeutung gegeben werden muß: es sollen bei der Summation *alle* zum Eigenwert E_k gehörigen Eigenfunktionen, d. h. also *alle* diejenigen Glieder, deren Nenner verschwinden würde, fortbleiben. Dabei ist es, beiläufig bemerkt, für die Näherungen *erster* Ordnung noch gar nicht einmal nötig, die mehrerwähnten orthogonalen Substitutionen schon für *alle* mehrfachen Eigenwerte vollzogen zu haben, sondern es genügt: für denjenigen Eigenwert E_k, für dessen Aufspaltung man sich gerade interessiert. Für die Näherungen höherer Ordnung braucht man sie dann freilich alle. Im übrigen aber verlaufen auch diese höheren Näherungen genau so wie bei, von Haus aus, einfachen Eigenwerten.

Selbstverständlich kann es vorkommen, wie schon oben erwähnt wurde, daß der Eigenwert E_k entweder überhaupt, oder doch bei den anfänglichen Näherungsstufen noch nicht vollkommen aufspaltet, sondern noch Mehrfachheiten („Entartungen") bestehen bleiben. Das kommt so zum Ausdruck, daß den mehrerwähnten Substitutionen noch eine gewisse Unbestimmtheit anhaftet, die entweder dauernd bestehen bleibt oder bei den späteren Näherungen schrittweise behoben wird.

Gehen wir nun daran, das Gesagte formelmäßig darzustellen. Wir betrachten wie früher die durch (4), § 1, bewirkte Störung

$$-\lambda r(x)y \tag{4}$$

d. h. wir denken das zu (2) gehörige Eigenwertproblem *gelöst* und betrachten das genau entsprechende Eigenwertproblem von (2′)

$$L[y] - \lambda r y + E\varrho y = 0. \tag{2'}$$

Wieder richten wir auf einen bestimmten Eigenwert E_k das Augenmerk, es sei (16) ein zu ihm gehöriges System von Eigenfunktionen, die wir im oben erläuterten Sinn als normiert und zueinander orthogonal annehmen, aber *noch nicht* im oben erläuterten Sinn der speziellen Störung angepaßt, denn die Substitution, die *dazu* führt, aufzufinden, ist ja gerade unsere Hauptaufgabe! An Stelle von (5), § 1, müssen wir jetzt für die gestörten Größen folgenden Ansatz machen

$$\left\{\begin{array}{l} E^*_{kl} = E_k + \lambda\varepsilon_l; \quad u^*_{kl}(x) = \sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{li} u_{ki}(x) + \lambda v_l(x) \\ \qquad\qquad (l = 1, 2, 3 \ldots \alpha) \end{array}\right. \tag{18}$$

worin die $v_l(x)$ zu bestimmende Funktionen, die ε_l und die $\varkappa_{li}$ zu bestimmende Konstantensysteme sind, die wir vorerst keiner Einschränkung unterwerfen, wenn wir auch voraus wissen, daß das Koeffizientensystem $\varkappa_{li}$ eine orthogonale Substitution bilden muß.[1]) Den genannten drei Größensorten wäre je noch der Index k anzuheften, um anzuzeigen, daß die ganze Überlegung sich gerade auf den k-ten Eigenwert des ungestörten Problems bezieht. Wir verzichten darauf, dies zum Ausdruck zu bringen, um die unübersichtliche Häufung von Indizes zu vermeiden. Der Index k bleibt bei allen folgenden Überlegungen, bis auf Widerruf, *fest*.

Wählen wir nun *eine* der gestörten Eigenfunktionen und Eigenwerte aus, indem wir dem Index l in (18) einen bestimmten Wert erteilen, gehen wir dann mit dem Ansatz (18)

---

1) Daß das gestörte Funktionensystem $u^*_{kl}(x)$ orthogonal sein *muß*, wenn die Störung die Entartung völlig aufhebt, und orthogonal angenommen werden *kann*, auch wenn das nicht der Fall ist, folgt aus der allgemeinen Theorie.

in die Differentialgleichung (2′) ein und ordnen wir nach Potenzen von λ. Dann fallen, genau wie früher in § 1, die von λ unabhängigen Glieder aus dem Grunde fort, weil die ungestörten Eigengrößen nach Voraussetzung der Gleichung (2) genügen. Es bleiben also nur die Glieder mit der *ersten* Potenz von λ, da wir die zweite konsequent fortstreichen dürfen. Nach Fortlassen des Faktors λ erhält man

$$L[v_l] + E_k \varrho v_l = \sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{li} (r - \varepsilon_l \varrho) u_{ki} \tag{19}$$

Wir erhalten also zur Bestimmung der Eigen*funktionen*störung v_l wieder eine *inhomogene* Gleichung, zu der als homogene Gleichung wieder die Gleichung (2) mit dem speziellen Wert $E = E_k$ gehört, also diejenige homogene Gleichung der sämtliche u_{ki}; $i = 1, 2 \ldots \alpha$ genügen. Die Form der linken Seite der Gleichung (19) ist vom Index l unabhängig.

Auf der rechten Seite kommen die zu bestimmenden Konstanten ε_l und $\varkappa_{li}$ vor, und dieses Vorkommen dient zu ihrer Berechnung, noch *vor* der Berechnung von v_l. Denn damit Gleichung (19) überhaupt eine Lösung habe, ist nötig und hinreichend, daß ihre rechte Seite auf *allen* zu E_k gehörigen Eigenfunktionen der homogenen Gleichung (2) senkrecht stehe. Es muß also

$$\begin{cases} \displaystyle\sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{li} \int (r - \varepsilon_l \varrho) u_{ki} u_{km} \, dx = 0 \\ (m = 1, 2, 3 \ldots \alpha) \end{cases} \tag{20}$$

d. h. wegen der Normierung (17)

$$\begin{cases} \varkappa_{lm} \varepsilon_l = \displaystyle\sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{li} \int r u_{ki} u_{km} \, dx \\ (m = 1, 2, 3 \ldots \alpha). \end{cases} \tag{21}$$

Schreiben wir abkürzend für die durch Quadraturen berechenbare *symmetrische* Konstantenmatrix

$$\begin{cases} \displaystyle\int r u_{ki} u_{km} \, dx = \varepsilon_{im} \\ (i, m = 1, 2, 3 \ldots \alpha), \end{cases} \tag{22}$$

so erkennen wir in

$$\begin{cases} \varkappa_{lm} \varepsilon_l = \displaystyle\sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{li} \varepsilon_{mi} \\ (m = 1, 2, 3 \ldots \alpha) \end{cases} \tag{21′}$$

ein System von α linearen homogenen Gleichungen zur Berechnung der α-Konstanten x_{lm}; $m = 1, 2 \ldots \alpha$, wobei allerdings in den Koeffizienten noch die Eigenwertstörung ε_l vorkommt, die selbst unbekannt ist. Allein dieses Vorkommen dient gerade zur Berechnung von ε_l noch vor derjenigen der x_{lm}. Denn bekanntlich hat das lineare homogene Gleichungssystem (21′) nur dann und immer dann Lösungen, wenn seine Determinante verschwindet. Das liefert folgende algebraische Gleichung α-ten Grades für ε_l:

$$(23) \qquad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon_l, & \varepsilon_{12}, & \ldots\ldots & \varepsilon_{1\alpha} \\ \varepsilon_{21}, & \varepsilon_{22} - \varepsilon_l, & \ldots\ldots & \varepsilon_{2\alpha} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \varepsilon_{\alpha 1}, & \varepsilon_{\alpha 2}, & \ldots\ldots & \varepsilon_{\alpha\alpha} - \varepsilon_l \end{vmatrix} = 0.$$

Man erkennt, daß das Problem völlig identisch ist mit dem der Transformation der quadratischen Form in α Variablen, mit den Koeffizienten ε_{mi}, auf ihre Hauptachsen. Die „Säkulargleichung“ (23) liefert α, im allgemeinen Fall verschiedene und, wegen der Symmetrie der ε_{mi}, *stets reelle* Wurzeln für ε_l, die „reziproken Quadrate der Hauptachsen“. Wir erhalten so alle α Eigenwertstörungen ($l = 1, 2 \ldots \alpha$) gleichzeitig und würden das Aufspalten eines α-fachen Eigenwertes in genau α Stück, im allgemeinen Fall verschiedene, einfache Eigenwerte *erschlossen* haben, auch wenn wir es nicht, als ziemlich selbstverständlich, von vornherein vorausgesetzt hätten. Zu *jedem* dieser ε_l-Werte liefern die Gleichungen (21′) dann ein System von Größen x_{li}; $i = 1,2 \ldots \alpha$, und zwar bekanntlich (von einem konstanten gemeinsamen Faktor abgesehen) *nur eines*, wofern alle ε_l wirklich verschieden sind. Ferner ist bekannt, daß das ganze System der α^2 Größen x_{li} ein *orthogonales* Koeffizientensystem bildet, da es für das Hauptachsenproblem die *Richtungen* der neuen Koordinatenachsen bezüglich der alten in der gewöhnlichen Weise festlegt. Die eben erwähnten unbestimmten Faktoren können und wollen wir dazu verwenden, um die x_{li} vollkommen als „Richtungskosinusse“ zu normieren, wodurch, wie man sich leicht überzeugt, die gestörten Eigenfunktionen $u_i^*(x)$ nach (18) zunächst einmal „in nullter Näherung“ (d. h. abgesehen von den λ-Gliedern) wieder *normiert* ausfallen.

Hat die Gleichung (23) mehrfache Wurzeln, so liegt der früher erwähnte Fall vor, daß die Störung die Entartung noch nicht völlig aufhebt. Es hat dann auch die gestörte Gleichung noch mehrfache Eigenwerte und die Bestimmung der Konstanten $\varkappa_{ii}$ wird teilweise willkürlich. Das hat keine anderen Konsequenzen, als daß man sich auch *nach* der Störung, wie *immer* bei Mehrfachheit der Eigenwerte, mit einem noch in mancher Hinsicht willkürlichen System von Eigenfunktionen zufrieden geben muß und kann.

Mit der Hauptachsentransformation ist die Hauptaufgabe geleistet und man wird auch für die quantentheoretische Anwendung sehr oft mit der Bestimmung der Eigenwerte in erster und der Eigenfunktionen in nullter Näherung das Auslangen finden. Die Ausrechnung der Konstanten $\varkappa_{ii}$ und ε_i läßt sich natürlich nicht allgemein abgeben, da sie ja von der Lösung einer algebraischen Gleichung α-ten Grades abhängt. Für den schlimmsten Fall gibt es Methoden, um die Ausrechnung mit beliebiger Näherung in rationaler Weise zu leisten.[1]) Wir dürfen also jetzt diese Konstanten als bekannt ansehen und wollen noch der Vollständigkeit halber die Berechnung der Eigenfunktionen in *erster* Näherung angeben. Sie verläuft übrigens genau wie im § 1.

Wir haben die Gleichung (19) zu lösen und setzen dazu v_i als eine Reihe nach *sämtlichen* Eigenfunktionen von (2) an

$$v_i(x) = \sum_{(k',i')} \gamma_{i,k'i'} u_{k'i'}(x). \tag{24}$$

Die Summation ist zu erstrecken nach k' von 0 bis ∞, und für jedes feste k' nach i' über die endliche Zahl von Eigenfunktionen, die zu $E_{k'}$ gehören. (Jetzt treten also zum ersten Male auch die Eigenfunktionen ins Spiel, die *nicht* zu dem hervorgehobenen α-fachen Eigenwert E_k gehören.) — Zweitens entwickeln wir die durch $\varrho(x)$ dividierte rechte Seite von (19) in eine Reihe nach den sämtlichen Eigenfunktionen:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} \varkappa_{ii} \left(\frac{r}{\varrho} - \varepsilon_i \right) u_{ki} = \sum_{(k'i')} c_{i,k'i'} u_{k'i'}, \tag{25}$$

---

1) Courant-Hilbert, Kap. I, § 3, 3. S. 14.

wobei

$$(26)\quad \begin{cases} c_{l,k'i'} = \sum_{i=1}^{a} \varkappa_{li} \int (r - \varepsilon_l \varrho) u_{ki} u_{k'i'} \, dx \\ \qquad = \sum_{i=1}^{a} \varkappa_{li} \int r u_{ki} u_{k'i'} \, dx \qquad \text{für } k' \neq k \\ \qquad = 0 \qquad\qquad\qquad\qquad \text{für } k' = k \end{cases}$$

(die beiden letzten Gleichsetzungen folgen aus (17) bzw. (20)). Geht man mit (24) und (25) in (19) ein, so kommt

$$(27)\quad \sum_{(k'i')} \gamma_{l,k'i'} (L[u_{k'i'}] + E_k \varrho u_{k'i'}) = \sum_{(k'i')} c_{l,k'i'} \varrho u_{k'i'}.$$

Da nun $u_{k'i'}$ der Gleichung (2) mit $E = E_{k'}$ genügt, kommt:

$$(28)\quad \sum_{(k'i')} \gamma_{l,k'i'} \varrho (E_k - E_{k'}) u_{k'i'} = \sum_{(k'i')} c_{l,k'i'} \varrho u_{k'i'}.$$

Durch Gleichsetzen der Koeffizienten rechts und links sind alle $\gamma_{l,k'i'}$ bestimmt, mit Ausnahme derjenigen, für welche $k' = k$. Es ist

$$(29)\quad \begin{cases} \gamma_{l,k'i'} = \dfrac{c_{l,k'i'}}{E_k - E_{k'}} = \dfrac{1}{E_k - E_{k'}} \sum_{i=1}^{a} \varkappa_{li} \int r u_{ki} u_{k'i'} \, dx \\ \qquad (\text{für} \quad k' \neq k), \end{cases}$$

während diejenigen γ, für welche $k' = k$ ist, natürlich durch die Gleichung (19) nicht festgelegt werden. Es entspricht dies wieder dem Umstand, daß wir die gestörten Eigenfunktionen u^*_{kl}, Ansatz (18), vorläufig erst in nullter Näherung (durch Normierung der $\varkappa_{li}$) normiert haben, und man erkennt wieder leicht, daß man die in Rede stehenden γ-Größen sämtlich Null zu setzen hat, um die Normierung der u^*_{kl} auch in erster Näherung herbeizuführen. — Durch Eintragen von (29) in (24) und dann von (24) in (18) erhält man schließlich für die *gestörten Eigenfunktionen in erster Näherung*

$$(30)\quad \begin{cases} u^*_{kl}(x) = \sum_{i=1}^{a} \varkappa_{li} \Big(u_{ki}(x) + \lambda \sum_{(k'i')}' \dfrac{u_{k'i'}(x)}{E_k - E_{k'}} \int r u_{ki} u_{k'i'} \, dx \Big) \\ \qquad (l = 1, 2 \ldots \alpha). \end{cases}$$

Der Apostroph am zweiten Summenzeichen zeigt an, daß *alle* Glieder mit $k' = k$ fortzubleiben haben. Bei Anwendung der Formel für ein beliebiges k ist zu beachten, daß sowohl die $\varkappa_{li}$

als auch, selbstverständlich, die Vielfachheit α des Eigenwertes E_k, den wir speziell ins Auge gefaßt hatten, noch vom Index k abhängen, was in der Bezeichnung nicht zum Ausdruck kommt. Die $\varkappa_{ii}$ sind, um das hier zu wiederholen, als ein auf die Quadratsumme Eins normiertes Lösungssystem aus den Gleichungen (21′) zu berechnen, deren Koeffizienten durch (22) gegeben sind, während für die Größe ε_i in (21′) *eine* der Wurzeln von (23) zu nehmen ist. *Diese* Wurzel gibt dann den zugehörigen gestörten Eigen*wert* nach

$$E_{ki}^* = E_k + \lambda \varepsilon_i . \tag{31}$$

Die Formeln (30) und (31) sind die Verallgemeinerung der Formel (14) und (15) von § 1.

Es braucht kaum gesagt zu werden, daß die am Ende von § 1 erwähnten Erweiterungen und Verallgemeinerungen natürlich hier wieder Platz greifen können. Es verlohnt aber wohl kaum, die Entwickelungen allgemein durchzuführen. Man kommt im speziellen Fall am besten ans Ziel, wenn man keine fertigen Formeln benützt, sondern direkt nach den einfachen Grundsätzen vorgeht, die wir im Vorstehenden, vielleicht schon allzu ausführlich, auseinandergesetzt haben. — Nur des, schon am Ende von § 1 erwähnten Vorkommnisses möge noch kurz gedacht werden, daß die Gleichung (2) eventuell ihren selbstadjungierten Charakter einbüßt, und zwar bei mehreren Variablen eventuell unwiederbringlich einbüßt, wenn die Störungsglieder auch Derivierte der unbekannten Funktion enthalten. Nach allgemeinen Sätzen brauchen die Eigenwerte der gestörten Gleichung dann nicht mehr reell zu sein. Wir können das jetzt näher erläutern. Man erkennt nämlich beim Durchgehen der Entwickelungen dieses Paragraphen unschwer, daß, wenn die Störungsglieder Derivierte enthalten, die Elemente der Determinante (23) *nicht mehr symmetrisch* sind. Es ist bekannt, daß in diesem Falle die Wurzeln der Gleichung (23) nicht mehr reell zu sein brauchen.

Daß man, um über die erste bzw. nullte Näherung der Eigenwerte bzw. Eigenfunktionen hinauszukommen, die Reihenentwickelungen gewisser Funktionen nach den Eigenfunktionen benötigt, kann recht unbequem werden und die Rechnung mindestens bedeutend verkomplizieren in den Fällen, wo neben

dem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum vorliegt und das Punktspektrum eine Häufungsstelle im Endlichen aufweist. Das ist nun gerade bei den in der Quantentheorie auftretenden Problemen der Fall. Glücklicherweise ist es manchmal — vielleicht immer — möglich, sich für die Zwecke der Störungstheorie von dem, überhaupt recht lästigen, Streckenspektrum zu befreien und die Störungstheorie an einer Gleichung durchzuführen, die *kein* Streckenspektrum besitzt und deren Eigenwerte sich *nicht* im Endlichen häufen, sondern mit wachsendem Index über alle Grenzen wachsen. Wir werden im nächsten Paragraphen ein Beispiel kennen lernen. Selbstverständlich bietet sich diese Erleichterung nur dann dar, wenn man sich nicht gerade für einen Eigenwert des Streckenspektrums selbst interessiert.

II. Anwendung auf den Starkeffekt

§ 3. Berechnung der Frequenzen nach der Methode, die der Epsteinschen entspricht

Indem wir der Wellengleichung des Keplerproblems, Gleichung (5), S. 362, Bd. 79 dieser Annalen, eine potentielle Energie $+ eFz$ hinzufügen, wie es der Einwirkung eines elektrischen Feldes in der positiven z-Richtung von der Stärke F auf ein negatives Elektron vom Ladungsbetrag e entspricht, erhalten wir folgende Wellengleichung für den Starkeffekt des Wasserstoffatoms

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{r} - eFz\right)\psi = 0 \tag{32}$$

welche die Grundlage des restlichen Teiles dieser Abhandlung bildet. Im § 5 werden wir auf diese partielle Differentialgleichung direkt die allgemeine Störungstheorie von § 2 anwenden. Jetzt hingegen erleichtern wir uns die Aufgabe, indem wir räumliche Parabelkoordinaten λ_1, λ_2, φ einführen durch folgende Gleichungen

$$\left\{\begin{aligned} x &= \sqrt{\lambda_1\lambda_2}\cos\varphi \\ y &= \sqrt{\lambda_1\lambda_2}\sin\varphi \\ z &= \tfrac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2). \end{aligned}\right. \tag{33}$$

λ_1 und λ_2 laufen je von 0 bis ∞, als Koordinatenflächen gehören dazu die beiden Scharen konfokaler Rotationsparaboloide mit dem Ursprung als Brennpunkt und der positiven (λ_2) bzw. negativen (λ_1) z-Achse als Achse. φ läuft von 0 bis 2π, als Koordinatenflächen gehört dazu die Schar der von der z-Achse begrenzten Halbebenen. Die Koordinatenzuordnung ist *eindeutig*. Für die Funktionaldeterminante erhält man

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\lambda_1, \lambda_2, \varphi)} = \tfrac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2). \tag{34}$$

Das *Raumelement* ist also

$$dx\,dy\,dz = \tfrac{1}{4}(\lambda_1 + \lambda_2)\,d\lambda_1\,d\lambda_2\,d\varphi. \tag{35}$$

Wir notieren noch als Folge von (33)

$$x^2 + y^2 = \lambda_1\lambda_2; \quad r^2 = x^2 + y^2 + z^2 = \tfrac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2). \tag{36}$$

Die Ausrechnung von (32) in den gewählten Koordinaten ergibt, wenn wir (zur Herstellung der selbstadjungierten Gestalt) gleich mit (34) multiplizieren[1]):

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial\lambda_1}\left(\lambda_1\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_1}\right) + \frac{\partial}{\partial\lambda_2}\left(\lambda_2\frac{\partial\psi}{\partial\lambda_2}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}\right)\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \\ + \frac{2\pi^2 m}{h^2}\left[E(\lambda_1 + \lambda_2) + 2e^2 - \tfrac{1}{2}eF(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)\right]\psi = 0. \end{cases} \tag{32'}$$

Hier kann man nun wieder — das ist ja das Um und Auf aller „Methoden" zur Lösung linearer partieller Differentialgleichungen — die Funktion ψ als Produkt dreier eingriffiger Funktionen ansetzen

$$\psi = \Lambda_1\Lambda_2\Phi, \tag{37}$$

die nur je von *einer* Koordinate abhängen. Man erhält für sie die gewöhnlichen Differentialgleichungen

---

1) Rechnerisch am einfachsten gewinnt man (32'), sowie überhaupt die Wellengleichung in irgendwelchen speziellen Koordinaten, indem man nicht sie selbst, sondern das ihr entsprechende Variationsproblem (vgl. „Erste Mitteilung" S. 376) umrechnet und daraus die Wellengleichung als Eulersche Variationsgleichung neu gewinnt. Man erspart so das mühsame Umrechnen der *zweiten* Derivierten. Vgl. „Courant-Hilbert" Kap. IV, § 7, S. 193.

$$(38)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = -n^2 \Phi \\ \dfrac{\partial}{\partial \lambda_1}\left(\lambda_1 \dfrac{\partial \Delta_1}{\partial \lambda_1}\right) + \dfrac{2\pi^2 m}{h^2}\left(-\dfrac{1}{2} e F \lambda_1^3 + E\lambda_1 + e^2 - \beta - \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{n^2 h^2}{8\pi^2 m}\cdot\dfrac{1}{\lambda_1}\right)\Delta_1 = 0 \\ \dfrac{\partial}{\partial \lambda_2}\left(\lambda_2 \dfrac{\partial \Delta_2}{\partial \lambda_2}\right) + \dfrac{2\pi^2 m}{h^2}\left(\dfrac{1}{2} e F \lambda_2^3 + E\lambda_2 + e^2 + \beta - \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{n^2 h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{1}{\lambda_2}\right)\Delta_2 = 0, \end{cases}$$

worin n und β zwei weitere, erst zu bestimmende „eigenwertartige" Integrationskonstanten (neben E) sind. Bei der Wahl der Bezeichnung für die erstere haben wir schon darauf Rücksicht genommen, daß die erste der Gleichungen (38) ihr einen ganzzahligen Wert aufzwingt, wenn Φ und $\dfrac{\partial \Phi}{\partial \varphi}$ als Funktion des Azimuts φ eindeutig und stetig sein sollen. Man hat dann

$$(39)\quad \Phi = \begin{matrix}\sin \\ \cos\end{matrix} n\varphi$$

und es genügt offenbar, nichtnegative Werte von n in Betracht zu ziehen:

$$(40)\quad n = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

Mit der Bezeichnung der zweiten Konstante, β, folgen wir Sommerfeld (Atombau, 4. Aufl., S. 821), um den Vergleich etwas zu erleichtern. (So auch im Folgenden mit A, B, C, D.) Die letzten beiden Gleichungen (38) behandeln wir gemeinsam in der Gestalt

$$(41)\quad \frac{\partial}{\partial \xi}\left(\xi \frac{\partial \Delta}{\partial \xi}\right) + \left(D\xi^3 + A\xi + 2B + \frac{C}{\xi}\right)\Delta = 0,$$

wobei

$$(42)\quad \begin{cases} \left.\begin{matrix} D_1 \\ D_2 \end{matrix}\right\} = \mp \dfrac{\pi^2 m e F}{h^2}, \quad A = \dfrac{2\pi^2 m E}{h^2}, \quad \left.\begin{matrix} B_1 \\ B_2 \end{matrix}\right\} = \dfrac{\pi^2 m}{h^2}(e^2 \mp \beta), \\ C = -\dfrac{n^2}{4} \end{cases}$$

und das obere Vorzeichen für $\Delta = \Delta_1$, $\xi = \lambda_1$ gilt, das untere für $\Delta = \Delta_2$, $\xi = \lambda_2$. (Leider müssen wir ξ statt des näherliegenden λ schreiben, wegen der Kollision mit dem Störungsparameter λ der allgemeinen Theorie, §§ 1 und 2.)

Lassen wir nun in (41) zunächst das Starkeffektglied $D\xi^3$, das wir als Störungsglied auffassen, fort (Grenzfall ver-

schwindenden Feldes), dann hat diese Gleichung ganz denselben allgemeinen Bau wie die Gleichung (7), S. 363 der ersten Mitteilung, auch das Grundgebiet ist dasselbe, 0 bis ∞. Die Diskussion ist fast wörtlich gleichlautend und ergibt, daß nichtidentischverschwindende, im Grundgebiet mit ihren Ableitungen stetige und endlichbleibende Lösungen nur dann existieren, wenn *entweder* $A > 0$ (Streckenspektrum, entsprechend den Hyperbelbahnen) *oder*

$$\frac{B}{\sqrt[+]{-A}} - \sqrt[+]{-C} = k + \tfrac{1}{2}; \quad k = 0, 1, 2 \ldots . \tag{43}$$

Wendet man das auf die letzten beiden Gleichungen (38) an und unterscheidet dabei die beiden k-Werte durch Indizes 1 und 2, so erhält man:

$$\begin{cases} \sqrt[+]{-A}\,(k_1 + \tfrac{1}{2} + \sqrt[+]{-C}) = B_1 \\ \sqrt[+]{-A}\,(k_2 + \tfrac{1}{2} + \sqrt[+]{-C}) = B_2 . \end{cases} \tag{44}$$

Durch Addieren und Quadrieren ergibt sich mit Beachtung der Werte (42):

$$A = -\frac{4\pi^4 m^2 e^4}{h^4 l^2} \quad \text{bzw.} \quad E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2} . \tag{45}$$

Das sind die wohlbekannten Balmer-Bohrschen Ellipsenniveaus, wobei als *Hauptquantenzahl* auftritt

$$l = k_1 + k_2 + n + 1 . \tag{46}$$

Einfacher als auf dem angedeuteten Weg erhält man das *diskrete* Termspektrum und die zugehörigen Eigenfunktionen unter Verwendung bereits bekannter Ergebnisse der mathematischen Literatur folgendermaßen. Man transformiert zunächst die dependente Variable A in (41) durch

$$A = \xi^{\frac{n}{2}} u \tag{47}$$

sodann die independente ξ durch

$$2\xi \sqrt{-A} = \eta . \tag{48}$$

Man findet für u als Funktion von η die Gleichung

$$\frac{d^2 u}{d\eta^2} + \frac{n+1}{\eta}\frac{du}{d\eta} + \left(\frac{D}{(2\sqrt[+]{-A})^3}\eta - \frac{1}{4} + \frac{B}{\sqrt{-A}}\frac{1}{\eta}\right) u = 0 . \tag{41'}$$

Diese Gleichung steht nun in einer sehr intimen Beziehung zu den nach Laguerre benannten Polynomen. Im mathematischen Anhang wird gezeigt, daß die mit $e^{-\eta/2}$ multiplizierte n-te Derivierte des $n+k$-ten Laguerreschen Polynoms der Differentialgleichung genügt

$$(103) \qquad y'' + \frac{n+1}{x}\, y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2}\right)\frac{1}{x}\right) y = 0$$

und daß für festes n die genannten Funktionen das vollständige System der Eigenfunktionen der eben angeschriebenen Gleichung bilden, wenn k alle nichtnegativen ganzen Zahlen durchläuft. Daraus folgt, daß (41′) für verschwindendes D die Eigenfunktionen

$$(49) \qquad u_k(\eta) = e^{-\frac{\eta}{2}} L^n_{n+k}(\eta)$$

zu den Eigenwerten

$$(50) \qquad \frac{B}{\underset{+}{\sqrt{-A}}} = \frac{n+1}{2} + k \quad (k = 0, 1, 2 \ldots)$$

besitzt — und keine anderen! (Über den merkwürdigen Verlust des Streckenspektrums bei der scheinbar harmlosen Transformation (48) vgl. den mathematischen Anhang; die Durchführung der Störungstheorie wird durch diesen Verlust sehr erleichtert.)

Wir haben nun die Störung der Eigenwerte (50) durch Hinzunahme des D-Gliedes in (41′) nach der allgemeinen Theorie von § 1 zu berechnen. Die Gleichung erhält selbstadjungierte Gestalt durch Multiplikation mit η^{n+1}. Die Dichtefunktion $\varrho(x)$ der allgemeinen Theorie wird also η^n. Als Störungsfunktion $r(x)$ tritt auf

$$(51) \qquad -\frac{D}{(2\underset{+}{\sqrt{-A}})^3}\,\eta^{n+2}.$$

(Den Störungsparameter λ setzen wir formal $= 1$, wenn man wollte, könnte man D oder F damit identifizieren.) Nun ergibt die Formel (7′) für die Störung des k-ten Eigenwertes

$$(52) \qquad \varepsilon_k = -\frac{D}{(2\underset{+}{\sqrt{-A}})^3}\,\frac{\int_0^\infty \eta^{n+2} e^{-\eta}\left[L^n_{n+k}(\eta)\right]^2 d\eta}{\int_0^\infty \eta^n e^{-\eta}\left[L^n_{n+k}(\eta)\right]^2 d\eta}.$$

Für das Nennerintegral, das lediglich die Normierung besorgt, ergibt Formel (115) des Anhangs

$$\frac{[(n+k)!]^3}{k!}, \tag{53}$$

während das Zählerintegral an derselben Stelle zu

$$\frac{[(n+k)!]^3}{k!}(n^2+6nk+6k^2+6k+3n+2) \tag{54}$$

berechnet wird. Mithin

$$\varepsilon_k = -\frac{D}{(2\sqrt[+]{-A})^3}(n^2+6nk+6k^2+6k+3n+2). \tag{55}$$

Die gestörte Eigenwertforderung für den k-ten Eigenwert der Gleichung (41') und daher natürlich auch für den k-ten diskreten Eigenwert der Ausgangsgleichung (41) lautet also

$$\frac{B}{\sqrt[+]{-A}} = \frac{n+1}{2} + k + \varepsilon_k \tag{56}$$

(ε_k wird vorläufig als Abkürzung beibehalten).

Dieses Ergebnis wenden wir nun zweimal an, nämlich auf die letzten beiden Gleichungen (38), indem wir die beiden Wertesysteme (42) der Konstanten A, B, C, D einsetzen; wobei außerdem zu beachten ist, daß n in beiden Fällen *dieselbe* Zahl ist, während die beiden k-Werte, ebenso wie oben, durch die Indizes 1 und 2 zu unterscheiden sind. Zunächst hat man

$$\begin{cases} \dfrac{B_1}{\sqrt[+]{-A}} = \dfrac{n+1}{2} + k_1 + \varepsilon_{k1} \\ \dfrac{B_2}{\sqrt[+]{-A}} = \dfrac{n+1}{2} + k_2 + \varepsilon_{k2}. \end{cases} \tag{57}$$

Hieraus

$$A = -\frac{(B_1+B_2)^2}{(l+\varepsilon_{k1}+\varepsilon_{k2})^2} \tag{58}$$

(mit Verwendung der Abkürzung (46) für die Hauptquantenzahl). In der Näherung, die wir anstreben, darf man nach den kleinen Größen ε_k entwickeln

$$A = -\frac{(B_1+B_2)^2}{l^2}\left[1-\frac{2}{l}(\varepsilon_{k1}+\varepsilon_{k2})\right]. \tag{59}$$

Ferner darf man bei Berechnung dieser kleinen Größen in (55)

den Näherungswert (45) für A benützen. Man erhält so, mit Beachtung der beiden D-Werte nach (42):

$$(60)\quad \begin{cases} \varepsilon_{k1} = +\dfrac{F h^4 l^3}{64\pi^4 m^2 e^5}(n^2 + 6nk_1 + 6k_1^2 + 6k_1 + 3n + 2) \\ \varepsilon_{k2} = -\dfrac{F h^4 l^3}{64\pi^4 m^2 e^5}(n^2 + 6nk_2 + 6k_2^2 + 6k_2 + 3n + 2). \end{cases}$$

Die Addition ergibt nach leichter Reduktion

$$(61)\quad \varepsilon_{k1} + \varepsilon_{k2} = \frac{3F h^4 l^3 (k_1 - k_2)}{32\pi^4 m^2 e^5}.$$

Trägt man dies und die Konstantenwerte A, B_1 und B_2 aus (42) in (59) ein, so kommt nach Reduktion

$$(62)\quad E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2} - \frac{3}{8}\frac{h^3 F l (k_2 - k_1)}{\pi^2 m e}.$$

Dies ist unser vorläufiges *Endergebnis*, die wohlbekannte Epsteinsche Formel für die Termwerte im Starkeffekt des Wasserstoffspektrums.

k_1 und k_2 entsprechen vollkommen den parabolischen Quantenzahlen, sie sind des Wertes Null fähig. Auch die ganze Zahl n, die offenbar mit der *äquatorialen* Quantenzahl zu tun hat, ist nach (40) des Wertes Null fähig. Aber nach (46) muß die Summe dieser drei Zahlen noch um eine Einheit vermehrt werden, um die Hauptquantenzahl zu liefern. Daher entspricht nicht n, sondern $n + 1$ der äquatorialen Quantenzahl. Der Wert Null für die *letztere* wird also durch die Wellenmechanik *automatisch* ausgeschlossen, ebenso wie durch die Heisenbergsche Mechanik.[1]) *Es gibt einfach keine Eigenfunktion*, d. h. keinen Schwingungszustand, der solch einer meridionalen Bahn entspricht. Dieser wichtige und erfreuliche Umstand war übrigens schon auf S. 370 der ersten Mitteilung bei der Konstantenzählung, dann auf S. 371 bei der azimutalen Quantenzahl zutage getreten in der Nichtexistenz der den *Pendelbahnen* entsprechenden Schwingungszustände; seine volle Bedeutung ist mir aber erst durch die Bemerkungen der beiden eben zitierten Autoren zur Abhebung gelangt.

---

1) S. W. Pauli jun., Ztschr. f. Phys. 36. S. 336. 1926; N. Bohr, Die Naturw. 1. Heft. 1926.

Für spätere Verwendung notieren wir noch das zu den Eigenwerten (62) gehörige System von Eigenfunktionen der Gleichung (32) bzw. (32′) in „nullter Näherung“. Es ergibt sich aus dem Ansatz (37), aus den Ergebnissen (39) und (49), mit Beachtung der Transformationen (47) und (48) und des Näherungswertes (45) für A. Zur Abkürzung nennen wir a_0 den „Radius der ersten Wasserstoffbahn“. Es ergibt sich

$$\frac{1}{2l\sqrt{-A}} = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = a_0 . \tag{63}$$

Die (noch nicht normierten!) Eigenfunktionen lauten dann

$$\psi_{n k_1 k_2} = \lambda_1^{\frac{n}{2}} \lambda_2^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{\lambda_1+\lambda_2}{2l a_0}} L^n_{n+k_1}\left(\frac{\lambda_1}{l a_0}\right) L^n_{n+k_2}\left(\frac{\lambda_2}{l a_0}\right) \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} n\varphi . \tag{64}$$

Sie gehören zu den Eigenwerten (62), wobei l die Bedeutung (46) hat. Zu jedem nichtnegativen ganzzahligen Wertetripel n, k_1, k_2 gehören (wegen des Doppelzeichens $\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}$) *zwei* bzw. *eine* Eigenfunktion, je nachdem $n > 0$ oder $n = 0$.

§ 4. Versuch einer Berechnung der Intensitäten und Polarisationen eines Aufspaltungsbildes

Neulich habe ich gezeigt[1]), daß man aus den Eigenfunktionen durch Differentiationen und Quadraturen die Elemente der *Matrizen* berechnen kann, welche in der Heisenbergschen Quantenmechanik den Funktionen der verallgemeinerten Lage- und Impulskoordinaten zugeordnet werden. Z. B. findet man für das $r\,r'^{\text{te}}$ Element derjenigen Matrix, die nach Heisenberg zu der verallgemeinerten Lagekoordinate q selbst gehört

$$\begin{cases} q^{rr'} = \int q\,\varrho(x)\,\psi_r(x)\,\psi_{r'}(x)\,dx \cdot \\ \qquad \cdot \left\{\int \varrho(x)[\psi_r(x)]^2\,dx \cdot \int \varrho(x)[\psi_{r'}(x)]^2\,dx\right\}^{-\frac{1}{2}} . \end{cases} \tag{65}$$

Hier vertreten, für unseren Fall, die Einzelindizes r, r' *je ein* Index*tripel* n, k_1, k_2, ferner vertritt x die drei Koordinaten r, ϑ, φ; $\varrho(x)$ ist die Dichtefunktion, in unserem Fall die Größe (34).

1) Ann. d. Phys. 79. S. 734. 1926.

(Man vergleiche die selbstadjungierte Gleichung (32') mit der allgemeinen Gestalt (2)]. Der Nenner, $(\cdot,\cdot)^{-1/2}$, in (65) mußte hinzugefügt werden, weil unser Funktionensystem (64) noch nicht normiert ist.

Nach Heisenberg[1]) soll nun, wenn q eine rechtwinkelige kartesische Koordinate bedeutet, das Quadrat des Matrixelementes (65) ein Maß für die „Übergangswahrscheinlichkeit aus dem r^{ten} in den r'^{ten} Zustand" sein, genauer gesprochen für die Intensität desjenigen Teils der mit diesem Übergang verbundenen Strahlung, der in der q-Richtung polarisiert ist. Hieran anknüpfend habe ich a. a. O. gezeigt, daß unter gewissen einfachen Annahmen über die elektrodynamische Bedeutung des „mechanischen Feldskalars" ψ das in Rede stehende Matrixelement in der Wellenmechanik einen sehr anschaulichen Sinn bekommt, nämlich *wirklich*: Komponente der Amplitude des periodisch schwankenden elektrischen Moments des Atoms, und zwar *Komponente* im doppelten Sinn: 1. Komponente in der q-Richtung, d. h. in der betreffenden Raumrichtung, 2. von dieser räumlichen Komponente nur derjenige Teil, der zeitlich sinusförmig mit genau der Frequenz des ausgesandten Lichtes, $|E_r - E_{r'}|/h$, wechselt. (Es handelt sich also um eine Art Fourierzerlegung, aber nicht nach harmonischen Frequenzen, sondern nach den wirklichen Emissionsfrequenzen.) Dabei liegt jedoch der Wellenmechanik überhaupt nicht die Vorstellung eines plötzlichen Überganges aus dem einen in den anderen Schwingungszustand zugrunde, sondern das betreffende Partialmoment — wie ich es kurz nennen will — entspringt nach ihr aus dem *Zusammenbestehen* der beiden Eigenschwingungen und dauert so lange an, als beide gleichzeitig angeregt sind.

Insofern muß auch obige Behauptung, die $q^{rr'}$ seien den Partialmomenten proportional, genauer präzisiert werden: das Verhältnis von z. B. $q^{rr'}$ zu $q^{rr''}$ ist gleich dem Verhältnis der Partialmomente, die auftreten, wenn die Eigenfunktion ψ_r mit *irgendwelcher* Stärke und die beiden Eigenfunktionen $\psi_{r'}$ und $\psi_{r''}$ unter sich *gleich stark* — d. h. der Normierung ent-

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 33. S. 879. 1925; M. Born u. P. Jordan, Ztschr. f. Phys. 34. S. 867, 886. 1925.

sprechend — angeregt sind. Zur Berechnung des *Intensitäts*verhältnisses muß der q-Quotient erstens quadriert und zweitens mit dem Quotienten der vierten Potenzen der Emissionsfrequenzen multipliziert werden. Für das Intensitätsverhältnis der Starkeffektkomponenten spielt letzteres aber keine Rolle, weil dabei ja immer nur Linien von nahezu gleicher Frequenz ihrer Intensität nach verglichen werden.

Die bekannten *Auswahl- und Polarisationsregeln* der Starkeffektkomponenten lassen sich aus den Zählerintegralen in (65) und aus der Gestalt der Eigenfunktionen (64) fast ohne Rechnung ablesen. Sie folgen aus dem Verschwinden bzw. Nichtverschwinden des Integrals über $d\varphi$. Die Komponenten, deren elektrischer Vektor *parallel* zum Feld, d. h. zur z-Richtung schwingt, erhält man ja, indem man in (65) das q durch z nach (33) ersetzt. Der Ausdruck für z d. i. $^1/_2\,(\lambda_1 - \lambda_2)$ enthält das Azimut φ *nicht*. Daher erkennt man aus (64) unmittelbar, daß ein nichtverschwindendes Resultat bei der Integration über $d\varphi$ nur dann zustande kommen kann, wenn man Eigenfunktionen mit *gleichem* n, d. h. also mit gleicher äquatorialer Quantenzahl, welche ja gleich $n+1$ ist, kombiniert. — Für die *senkrecht* zum Feld schwingenden Komponenten hat man q gleich x oder gleich y zu setzen, siehe Gleichung (32). Hier tritt $\cos\varphi$ bzw. $\sin\varphi$ auf und man erkennt fast ebenso leicht, wie früher, daß die n-Werte der beiden kombinierten Eigenfunktionen sich genau um eine Einheit unterscheiden müssen, wenn die Integration über $d\varphi$ ein nichtverschwindendes Ergebnis liefern soll. Damit sind die bekannten Auswahl- und Polarisationsregeln bewiesen. Ferner sei hier nochmals daran erinnert, daß wir keinen n-Wert durch eine Zusatzüberlegung auszuschließen brauchen, wie es in der älteren Theorie nötig war, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erzielen. Unser n ist um 1 kleiner als die äquatoriale Quantenzahl und ist schon von Haus aus keiner negativen Werte fähig. (Ganz derselbe Sachverhalt liegt bekanntlich auch in der Heisenbergschen Theorie vor.[1])

Die numerische Ausrechnung der in (65) auftretenden Integrale über $d\lambda_1$ und $d\lambda_2$ ist außergewöhnlich langweilig,

1) W. Pauli jun., Ztschr. f. Phys. 36. S. 336. 1926.

besonders im Zähler. Es tritt derselbe Rechenapparat in Funktion, der schon zur Ausrechnung von (52) diente, nur liegt die Sache jetzt dadurch etwas umständlicher, daß die beiden (verallgemeinerten) Laguerreschen Orthogonalfunktionen, über deren Produkt zu integrieren ist, nicht das gleiche Argument haben. Zum guten Glück ist für die *Balmerlinien*, die hauptsächlich interessieren, das eine der beiden Polynome L^{n}_{n+k}, nämlich das auf den zweiquantigen Zustand bezügliche, stets entweder eine Konstante oder eine lineare Funktion seines Arguments. Der Weg, auf dem gerechnet wurde, ist etwas genauer im mathematischen Anhang beschrieben. Die folgenden Tabellen und Schaubilder geben die Resultate für die ersten vier Balmerlinien im Vergleich mit den bekannten Messungen und Intensitätsschätzungen, die Stark bei einer Feldstärke von rund 100000 V/cm ausgeführt hat.[1]) Die erste Spalte bezeichnet den Polarisationszustand, die zweite die Termkombination in der üblichen Bezeichnungsweise; d. h. in *unseren* Zeichen: die Zahlentripel $(k_1, k_2, n+1)$ und zwar bezieht sich das *erste* Tripel auf den höherquantigen, das *zweite* auf den zweiquantigen Zustand. Die dritte, mit Δ überschriebene Spalte gibt die Termaufspaltung in Vielfachen von $3h^2F/8\pi^2me$, s. Gleichung (62). Die nächste Spalte gibt die von Stark beobachteten Intensitäten, wobei 0 bedeutet: nicht beobachtet. Die Fragezeichen hat Stark zu solchen Linien gesetzt, die entweder mit fremden Linien oder mit möglichen „Geistern" kollidieren und daher nicht garantiert werden können. Wegen ungleich starker Schwächung der beiden Polarisationszustände im Spektrographen sind, nach Stark, seine Angaben für die $\parallel$ und für die $\perp$ schwingenden Komponenten untereinander nicht direkt vergleichbar. Die letzte Spalte endlich gibt die Ergebnisse unserer Berechnung, und zwar in *Relativzahlen*, welche für die sämtlichen ($\parallel$- *und* $\perp$-Komponenten) *einer* Linie, z. B. von H_α, vergleichbar sind, dagegen nicht von H_α zu H_β usw. Diese Relativzahlen sind auf ihre *kleinsten ganzzahligen* Werte gebracht d. h. die Zahlen in jeder der vier Tabellen sind unter sich *teilerfremd*.

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 48. S. 193. 1915.

Intensitäten im Starkeffekt der Balmerlinien.

Tabelle 1

H_α

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
∥	(111) (011)	2	1	729
	(102) (002)	3	1,1	2304
	(201) (101)	4	1,2	1681
	(201) (011)	8	0	1
			Summe:	4715
⊥	(003) (002)	0	2,6	4608
	(111) (002)	0		882
	(102) (101)	1	1	1936
	(102) (011)	5	0	16
	(201) (002)	6	0	18
			Summe[1]:	4715

Tabelle 2

H_β

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
∥	(112) (002)	0	1,4	0
	(211) (101)	2	1,2	9
	—	(4)	1	0
	(211) (011)	6	4,8	81
	(202) (002)	8	9,1	384
	(301) (101)	10	11,5	361
	—	(12)	1	0
	(301) (011)	14	0	1
			Summe:	836
⊥	—	(0)	1,4	0
	(112) (011)	2	3,3	72
	(103) (002)	4	12,6	384
	(211) (002)	4		72
	(202) (101)	6	9,7	294
	—	(8)	1,3	0
	(202) (011)	10	1,1?	6
	(301) (002)	12	1?	8
			Summe:	836

1) Unverschobene Komponente halbiert!

Tabelle 3

H_7

Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
∥	(221) (011)	2	1,6	15 625
	(212) (002)	5	1,5	19 200
	(311) (101)	8	1	1 521
	(311) (011)	12	2,0	16 641
	(302) (002)	15	7,2	115 200
	(401) (101)	18	10,8	131 769
	(401) (011)	22	1?	729
			Summe:	300 685
⊥	(113) (002)	0	7,2	115 200
	(221) (002)	0		26 450
	(212) (101)	3	3,2	46 128
	(212) (011)	7	1,2	5 808
	(203) (002)	10	4,8	76 800
	(311) (002)	10		11 250
	(302) (101)	13	6,1	88 282
	(302) (011)	17	1,1	2 592
	(401) (002)	20	1	4 050
			Summe[1]):	300 685

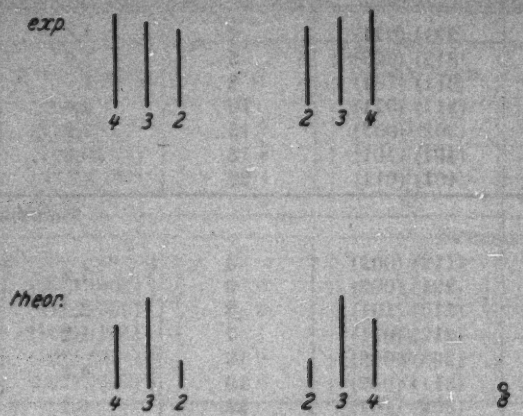
Tabelle 4

H_8

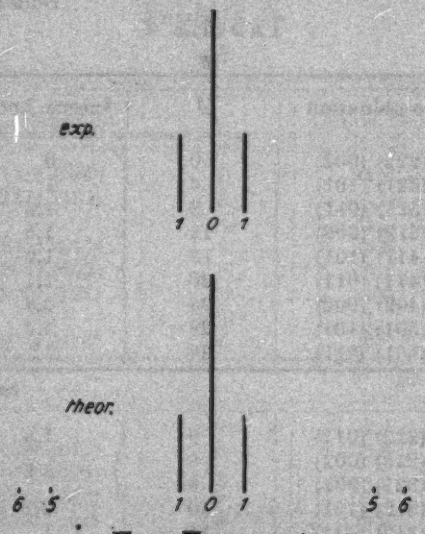
Polarisation	Kombination	Δ	Intens. beob.	Intens. ber.
∥	(222) (002)	0	0	0
	(321) (101)	4	1	8
	(321) (011)	8	1,2	32
	(312) (002)	12	1,5	72
	(411) (101)	16	1,2	18
	(411) (011)	20	1,1	18
	(402) (002)	24	2,8	180
	(501) (101)	28	7,2	242
	(501) (011)	32	1?	2
			Summe:	572
⊥	(222) (011)	2	1,3	36
	(213) (002)	6	3,2	162
	(321) (002)	6		36
	(312) (101)	10	2,1	98
	(312) (011)	14	1	2
	(303) (002)	18	2,0	90
	(411) (002)	18		9
	(402) (101)	22	2,4	125
	(402) (011)	26	1,3	5
	(501) (002)	30	1?	9
			Summe:	572

1) Unverschobene Komponente halbiert!

Zu den *Schaubildern* ist zu bemerken, daß wegen der ungeheuren theoretischen Intensitätsunterschiede einige theoretische Intensitäten nicht im Maßstab richtig wiedergegeben



H_a ∥-Komponenten
Fig. 1

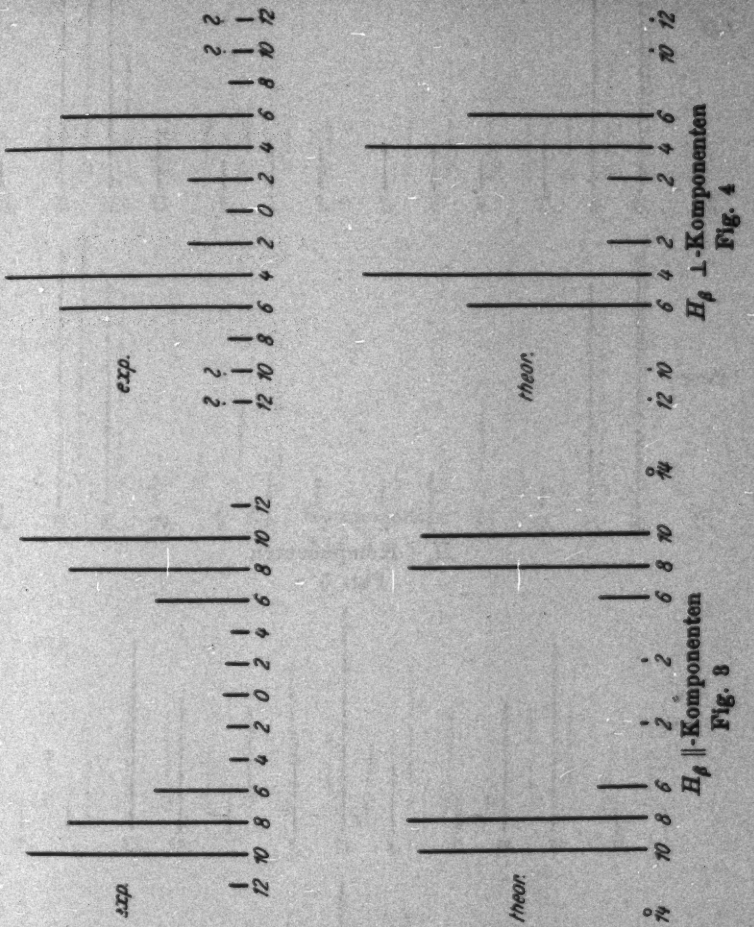


H_a ⊥-Komponenten
Fig. 2

werden konnten, weil sie viel zu klein sind. Solche sind durch *kleine Kreise* angedeutet.

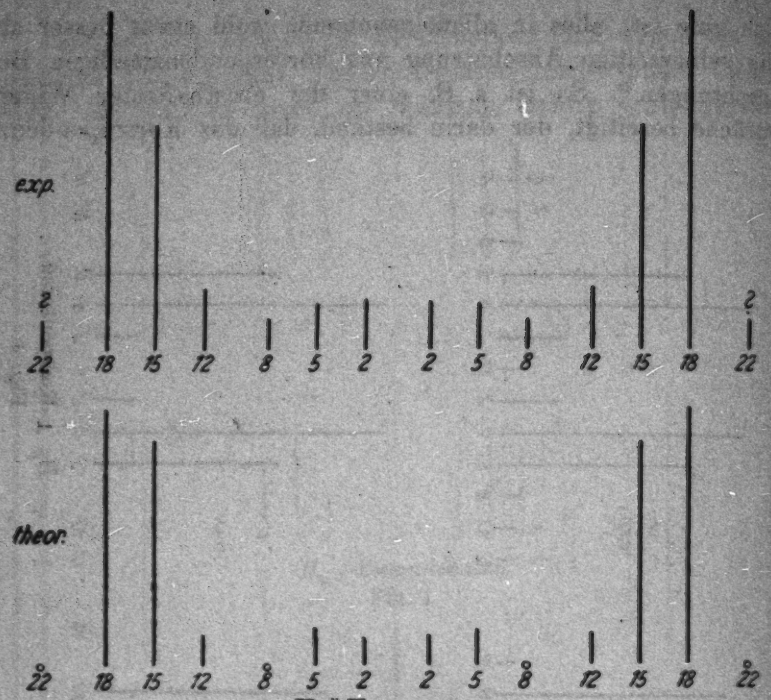
Eine Betrachtung der Schaubilder zeigt, daß die Übereinstimmung bei fast allen kräftigen Komponenten eine ziem-

lich gute ist, alles in allem genommen wohl etwas besser als die seinerzeitige Abschätzung aus korrespondenzmäßigen Betrachtungen.[1]) So ist z. B. einer der ernsthaftesten Widersprüche beseitigt, der darin bestand, daß das Korrespondenz-

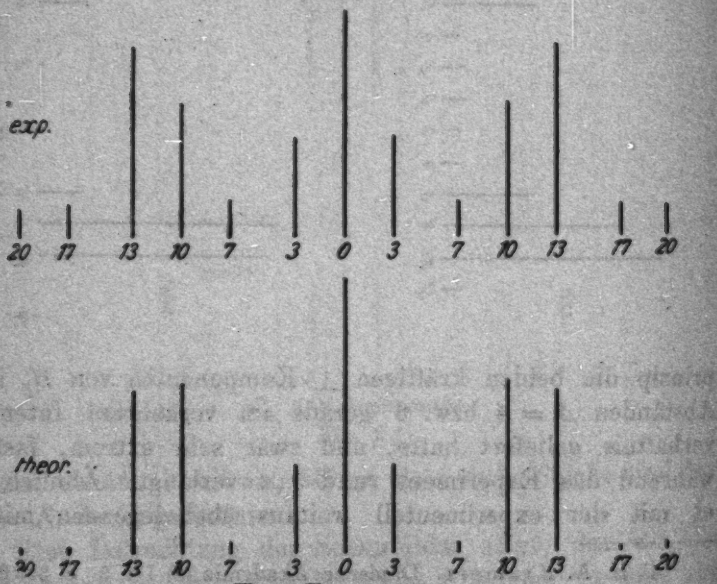


prinzip die beiden kräftigen $\perp$-Komponenten von H_β in den Abständen $\Delta = 4$ bzw. 6 gerade im verkehrten Intensitätsverhältnis geliefert hatte, und zwar sehr extrem, fast 1 : 2, während das Experiment rund 5 : 4 verlangt. Ähnlich stand es mit der experimentell weitaus überwiegenden mittleren

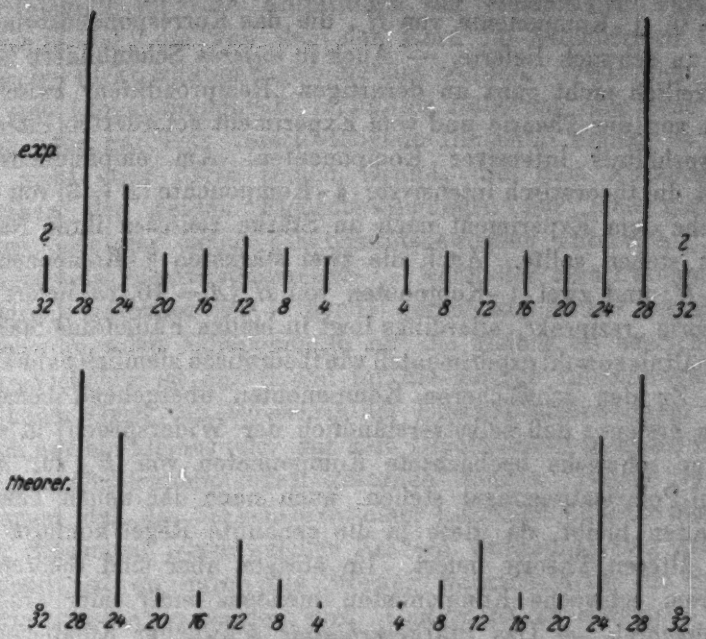
1) H. A. Kramers, Dänische Akademie (8) III, 3. S. 333 ff. 1919.



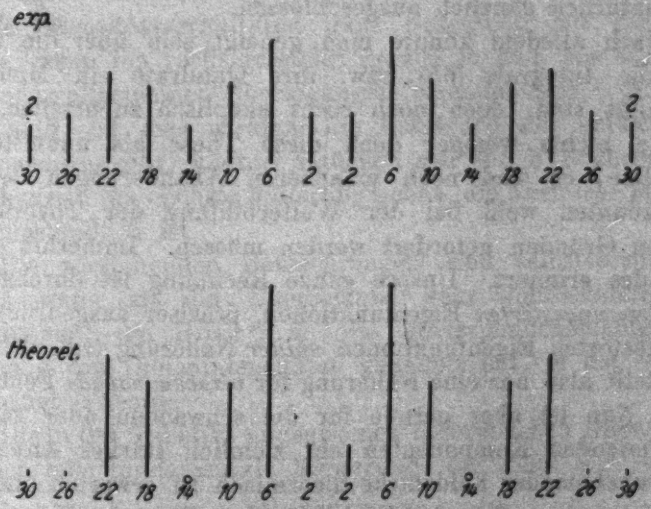
H_y ∥-Komponenten
Fig. 5



H_y ⊥-Komponenten
Fig. 6



H_3 ∥-Komponenten
Fig. 7



H_3 ⊥-Komponenten
Fig. 8

($\Delta = 0$) $\perp$-Komponente von H_γ, die das Korrespondenzprinzip *viel* zu schwach lieferte. — Auch in *unseren* Schaubildern fehlt es freilich nicht ganz an derartigen „Reziprozitäten" zwischen dem von der Theorie und vom Experiment geforderten Intensitätsverhältnis intensiver Komponenten. Am empfindlichsten stört die theoretisch intensivste $\parallel$-Komponente ($\Delta = 3$) von H_γ, welche dem Experiment nach an Stärke *zwischen* ihren Nachbarn stehen sollte. Auch die zwei stärksten $\parallel$-Komponenten von H_β und zwei $\perp$-Komponten von H_γ ($\Delta = 10, 13$) liefert die Theorie „reziprok", allerdings liegt in beiden Fällen das Stärkeverhältnis sowohl experimentell wie theoretisch ziemlich nahe an 1.

Zu den schwächeren Komponenten übergehend bemerkt man erstens, daß selbstverständlich der Widerspruch, in dem einige schwache beobachtete Komponenten von H_β zur Auswahl-Polarisationsregel stehen, auch nach der neuen Theorie erhalten bleibt, da diese ja die genannte Regel konform mit der älteren Theorie liefert. Im übrigen aber sind theoretisch extrem schwache Komponenten meistens *nicht* oder *fraglich* beobachtet. — Das Stärke*verhältnis* schwacher Komponenten unter sich oder zu starken trifft die Theorie *fast niemals* auch nur angenähert richtig, man vergleiche besonders H_γ und H_ε. Derartig starke Fehler bei der Bestimmung der Schwärzungen sind natürlich gänzlich ausgeschlossen.

Nach alledem könnte man geneigt sein über die These, daß die Integrale (65) bzw. ihre Quadrate ein Maß der Intensität sind, doch noch recht skeptisch zu urteilen. Ich möchte nichts weniger denn diese These als unumstößlich hinstellen, es sind noch mancherlei Abänderungen denkbar und könnten wohl bei der Weiterbildung der Theorie aus inneren Gründen gefordert werden müssen. Immerhin sei an folgendes erinnert. Unsere ganze Rechnung ist durchgeführt mit den *ungestörten* Eigenfunktionen, präziser ausgedrückt mit den gestörten Eigenfunktionen *nullter* Näherung (vgl. oben § 2). Sie stellt also nur eine Näherung für *verschwindende* Feldstärke dar! Nun ist aber gerade für die schwachen oder gar verschwindenden Komponenten ein ziemlich starkes Anwachsen mit zunehmender Feldstärke theoretisch zu erwarten und zwar aus folgendem Grund. Nach der am Eingang dieses Paragraphen dargelegten Auffassung der Wellenmechanik stellen

die Integrale (65) die Amplituden der elektrischen Partialmomente dar, die von den den Kern im Atombereich umflutenden Elektrizitätsmengen erzeugt werden. Wenn sich nun für eine Linienkomponente in nullter Näherung eine sehr geringe oder gar eine verschwindende Intensität ergibt, so hat das nicht etwa darin seinen Grund, daß dem Zusammenbestehen der beiden Eigenschwingungen nur eine geringfügige oder gar keine Elektrizitätsbewegung entspricht; die schwingende Elektrizitätsmenge — wenn der verschwommene Ausdruck gestattet ist — dürfte gerade auf Grund der *Normierung* in allen Komponenten als die gleiche zu bezeichnen sein. Vielmehr ist der Grund für die geringe Linienintensität ein hoher Grad von *Symmetrie* der Elektrizitätsbewegung, wodurch nur ein kleines oder gar kein Dipolmoment (sondern z. B. nur ein Quadrupolmoment) zustande kommt. Daher ist zu erwarten, daß das *Verschwinden* einer Linienkomponente gegenüber Störungen irgendwelcher Art ein verhältnismäßig *labiler* Zustand ist, da durch die Störung wahrscheinlich die Symmetrie aufgehoben werden wird. Und so ist zu erwarten, daß schwache oder verschwindende Komponenten mit wachsender Feldstärke rasch an Intensität gewinnen.

Eben dieses wird nun auch wirklich beobachtet und zwar ändern sich schon von einer Feldstärke von etwa 10000 Gauss an die Intensitätsverhältnisse ganz bedeutend mit der Feldstärke; wenn ich recht verstehe, gerade in dem aus dem vorstehenden allgemeinen Überlegungen folgenden Sinn.[1]) Sicheren Aufschluß, ob dies wirklich die Erklärung der auftretenden Diskrepanzen gibt, könnte natürlich nur die Fortführung der Rechnung in die nächste Näherung geben, die aber *sehr* mühsam und umständlich ist.

Die vorstehenden Betrachtungen sind selbstverständlich nichts weiter als die „Übersetzung" sehr wohlbekannter Betrachtungen, die Bohr[2]) an die korrespondenzmäßige Berechnung von Linienintensitäten geknüpft hat, in die Sprache der neuen Theorie.

Die in den Tabellen angegebenen theoretischen Intensitäten erfüllen eine fundamentale Forderung, die nicht nur rein ge-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43. S. 1001 f. 1914.
2) N. Bohr, Dänische Akademie (8) IV. 1. 1. S. 85. 1918.

fühlsmäßig sondern auch vom Experiment aus[1]) zu stellen ist: die Summe der Intensitäten für die ∥-Komponenten ist gleich derjenigen für die ⊥-Komponenten. (Vor dem Zusammenzählen müssen *unverschobene* Komponenten *halbiert* werden — als Ersatz für die *Verdoppelung* aller übrigen, die ja beiderseits auftreten). Das bildet eine sehr willkommene Kontrolle der Ziffernrechnung.

Es ist noch von Interesse, die *Gesamtintensitäten* der vier Linien auf Grund der in den Tabellen angegebenen vier „Summen" zu vergleichen. Ich entnehme dazu aus meiner Ziffernrechnung die vier Faktoren, die fortgekürzt wurden, um die Intensitätsverhältnisse innerhalb jeder der vier Liniengruppen durch möglichst kleine ganze Zahlen darzustellen, und multipliziere damit. Ferner multipliziere ich noch jedes dieser vier Produkte mit der *vierten* Potenz der zugehörigen Emissionsfrequenz. So erhalte ich folgende vier Zahlen:

$$\text{für } H_\alpha \ldots \frac{2^6 \cdot 23 \cdot 41}{3^3 \cdot 5^9} = 0{,}003433\ldots$$

$$\text{für } H_\beta \ldots \frac{4 \cdot 11 \cdot 19}{3^{13}} = 0{,}001573\ldots$$

$$\text{für } H_\gamma \ldots \frac{2^6 \cdot 3^6 \cdot 11^2 \cdot 71}{5 \cdot 7^{13}} = 0{,}0008312\ldots$$

$$\text{für } H_\delta \ldots \frac{11 \cdot 13}{2^{15} \cdot 3^2} = 0{,}0004849\ldots.$$

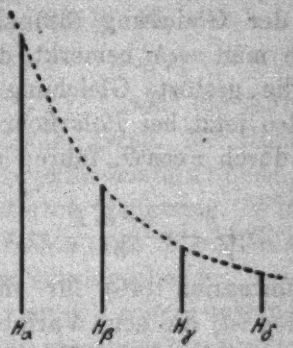
Ich gebe diese Zahlen aber *mit noch viel größerer Reserve* an als die früheren, weil mir die eben erwähnte *vierte* Potenz der Linienfrequenz theoretisch nicht gesichert scheint. Überlegungen, die ich neulich mitgeteilt habe[2]), würden vielleicht eher für die *sechste* sprechen. Die obige Berechnungsweise

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 43. S. 1004. 1914.

2) Ann. d. Phys. 79. S. 755, Gleichung (38). — Die *vierte* Potenz trägt dem Umstand Rechnung, daß es für die Strahlung auf das Quadrat der *Beschleunigung*, nicht des elektrischen Momentes selbst ankommt. In der ebenzitierten Gleichung (38) kommt noch ein weiterer Faktor $(E_k - E_m)/h$ explizite vor. Herbeigeführt ist dies durch das Auftreten von $\partial/\partial t$ in dem dortigen Ansatz (36). *Zusatz bei der Korrektur:* Unterdessen habe ich dieses $\partial/\partial t$, durch das ich die spätere relativistische Verallgemeinerung zu erleichtern hoffte, als fehlerhaft erkannt. Ansatz (36) a. a. O. ist durch $\psi\bar{\psi}$ zu ersetzen. Die obigen Zweifel an der *vierten* Potenz fallen daher weg.

entspricht genau den Annahmen von Born, Jordan und Heisenberg.[1]) Fig. 9 gibt ein Schaubild.

Zum Vergleich mit der Erfahrung können in diesem Falle natürlich nicht wirklich gemessene Intensitäten von Emissionslinien herangezogen werden, die bekanntlich sehr stark von den Anregungsbedingungen abhängen. R. Ladenburg und F. Reiche[2]) berechnen aus Ladenburgschen Versuchen[3]) über die Dispersion und Magnetorotation in der Umgebung



Gesamtintensitäten
Fig. 9

von H_α und H_β für das Verhältnis der sogenannten „Elektronenzahlen" dieser beiden Linien den Wert 4,5 (äußerste Grenzen 3 und 6). Wenn ich annehme, daß die obigen Zahlen proportional zu setzen sind mit Ladenburgs[4])

$$\sum \frac{g_k}{g_i} a_{ki} \nu_0 ,$$

so sind sie auf (relative) „Elektronenzahlen" zu reduzieren durch Division mit ν_0^3, d. h. mit bzw.

$$(^5/_{36})^3, \quad (^3/_{16})^3, \quad (^{21}/_{100})^3, \quad (^2/_9)^3.$$

---

1) Vgl. M. Born und P. Jordan, Ztschr. f. Phys. 34. S. 887. 1925.

2) R. Ladenburg und F. Reiche, Die Naturwissenschaften 1923. S. 584.

3) R. Ladenburg, Ann. d. Phys. (4) 38. S. 249. 1912.

4) Vgl. Ladenburg-Reiche a. a. O., erste Formel in der zweiten Spalte S. 584. Der Faktor ν_0 im *obigen* Ausdruck rührt daher, daß die „Übergangswahrscheinlichkeit" a_{ki} noch mit dem „Energiequant" zu multiplizieren ist, um die Strahlungsintensität zu erhalten.

Dadurch erhält man die vier Zahlen

1,281, 0,2386, 0,08975, 0,04418

Das Verhältnis der ersten zur zweiten ist 5,37 in hinreichender Übereinstimmung mit Ladenburgs Schätzung.

§ 5. Behandlung des Starkeffekts nach der Methode, die der Bohrschen entspricht

Hauptsächlich um ein *Beispiel* zur allgemeinen Störungstheorie von § 2 zu geben, möchte ich *die* Behandlung des Eigenwertproblems der Gleichung (32) skizzieren, die man wählen müßte, wenn man *nicht* bemerkt, daß in parabolischen Koordinaten auch die gestörte Gleichung exakt „separierbar" ist. Wir bleiben also jetzt bei Polarkoordinaten r, ϑ, φ, ersetzen demgemäß z durch $r\cos\vartheta$, führen aber für r durch die Transformation

$$2r\sqrt{-\frac{8\pi^2 m E}{h^2}} = \eta \tag{66}$$

(welche der Transformation (46) für die parabolische Koordinate ξ sehr analog ist) die neue Variable η ein. Für einen der ungestörten Eigenwerte (45) ergibt (66)

$$\eta = \frac{2r}{l\,a_0} \tag{66'}$$

wo a_0 dieselbe Konstante wie in (63) („Radius der innersten Wasserstoffbahn"). Führt man dies und den ungestörten Eigenwert (45) in die zu behandelnde Gleichung (32) ein, so erhält man

$$\Delta'\psi + \left(-\frac{1}{4} - g\,\eta\cos\vartheta + \frac{l}{\eta}\right)\psi = 0 \tag{67}$$

mit der Abkürzung

$$g = \frac{a_0^2 F l^3}{4e}\,. \tag{68}$$

Der Apostroph am Laplaceschen Operator soll einfach nur andeuten, daß darin für den Radiusvektor der Buchstabe η zu schreiben ist.

In der Gleichung (67) *fassen wir l als Eigenwert*, das Glied mit g als das Störungsglied auf. Daß das Störungsglied den Eigenwert *enthält*, braucht uns in der ersten Näherung nicht zu kümmern. Bei Vernachlässigung des Störungsgliedes hat die Gleichung zu Eigenwerten die natürlichen Zahlen

$$l = 1,\ 2,\ 3,\ 4\ \ldots \tag{69}$$

und keine anderen. (Das Streckenspektrum ist wieder durch den Kunstgriff (66) beseitigt, was für höhere Näherungen wertvoll wäre.) Die zugehörigen (noch nicht normierten) *Eigenfunktionen* sind:

$$\psi_{l\,n\,m} = P_n^m(\cos\vartheta)\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}(m\varphi)\cdot\eta^n e^{-\frac{\eta}{2}} L_{n+l}^{2n+1}(\eta). \tag{70}$$

Hier bedeutet P_n^m die m-te „zugeordnete" Kugelfunktion n-ter Ordnung, L_{n+l}^{2n+1} ist die $2n+1$-te Derivierte des $n+l$-ten Laguerreschen Polynoms.[1]) Es muß

$$n < l,$$

sonst verschwindet L_{n+l}^{2n+1}, weil die Anzahl der Differentiationen höher wird als der Grad. Mit Rücksicht darauf ergibt die Abzählung der Kugelflächenfunktionen, daß l ein l^2-facher Eigenwert der ungestörten Gleichung. Wir studieren jetzt die *Aufspaltung* eines *bestimmten*, im folgenden stets festgehaltenen l bei Hinzufügung des Störungsgliedes.

Dazu haben wir nach § 2 *erstens* unsere Eigenfunktionen (70) zu normieren. Durch eine uninteressante Rechnung, welche an der Hand der Formeln des Anhangs leicht auszuführen ist[2]), erhält man als Normierungsfaktor

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2n+1}{2}}\sqrt{\frac{(n-m)!}{(n+m)!}}\sqrt{\frac{(l-n-1)!}{[(n+l)!]^3}}, \tag{71}$$

wenn $m \neq 0$, für $m = 0$ dagegen einen $\sqrt{2}$ mal kleineren Wert. — *Zweitens* haben wir die symmetrische Konstantenmatrix der $\varepsilon_{i\,m}$ nach (22) zu berechnen. Das dortige r ist mit unserer Störungsfunktion $-g\,\eta^3\cos\vartheta\sin\vartheta$ zu identifizieren[2]), die Eigenfunktionen, dort u_{ki}, mit unseren Funktionen (70), und zwar entspricht dem dortigen festen Index k, der den Eigenwert charakterisiert, der *erste* Index l von $\psi_{l\,n\,m}$, während dem dortigen *zweiten* Index i von u_{ki} jetzt das Index*paar* n, m in $\psi_{l\,n\,m}$ entspricht. Die Konstantenmatrix (22) bildet in unserem

1) Die Eigenfunktionen (70) hatte ich neulich (Ann. d. Phys. 79. S. 361. 1926) angegeben, ohne ihren Zusammenhang mit den Laguerreschen Polynomen zu bemerken. Für den Beweis obiger Darstellung vgl. den Mathematischen Anhang Ziff. 1.

2) Es ist zu beachten, daß die *Dichtefunktion*, allgemein $\varrho(x)$, in der Gleichung (67) $\eta\sin\vartheta$ lautet, weil die Gleichung mit $\eta^2\sin\vartheta$ multipliziert werden muß, um selbstadjungierte Gestalt zu erhalten.

Fall ein Quadrat von l^2 Zeilen und l^2 Kolonnen. Die Quadraturen sind nach den Formeln des Mathematischen Anhangs leicht auszuführen und liefern folgendes Resultat. Von Null verschieden sind nur diejenigen Elemente der Matrix, für welche die zwei Eigenfunktionen ψ_{lnm} und $\psi_{ln'm'}$ die kombiniert werden, gleichzeitig folgenden Bedingungen genügen:

1. Die *oberen Indizes* der „zugeordneten Kugelfunktionen" müssen übereinstimmen: $m = m'$.

2. Die *Ordnungen* der beiden Kugelfunktionen müssen sich genau um eine Einheit unterscheiden: $|n - n'| = 1$.

3. Zu jedem Indextripel $l\,n\,m$ gehören, wenn $m \neq 0$ ist, nach (70) noch *zwei* Kugelfunktionen, daher auch *zwei* Eigenfunktionen ψ_{lnm}, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die eine den Faktor $\cos m\varphi$, die andere den Faktor $\sin m\varphi$ enthält. Die dritte Bedingung lautet nun: es darf nur sin mit sin, oder cos mit cos kombiniert werden, nicht kreuzweise.

Die übrigbleibenden, nichtverschwindenden Elemente der gesuchten Matrix würden von Haus aus durch *zwei* Index*paare* (n, m) und $(n+1, m)$ zu charakterisieren sein. (Auf die Ersichtlichmachung des festen Index l verzichten wir.) Da die Matrix symmetrisch ist, genügt aber *ein* Indexpaar (n, m), wenn wir festsetzen, daß der erste Index, d. i. der Index n, allemal die *größere* der beiden Ordnungen n, n' bedeuten soll.

Alsdann ergibt die Ausrechnung:

$$(72) \qquad \varepsilon_{nm} = -\,6lg\sqrt{\frac{(l^2-n^2)(n^2-m^2)}{4n^2-1}}$$

Aus diesen Elementen haben wir nun die Determinante (22) zu bilden. Es ist vorteilhaft, *sowohl* ihre Zeilen *als auch* ihre Kolonnen nach folgendem Prinzip zu *ordnen*. (Um die Ideen zu fixieren: sprechen wir von den Kolonnen, mithin von dem die *erste* der zwei Kugelfunktionen charakterisierenden Indexpaar!) Also: zuerst kommen alle Glieder mit $m = 0$, dann alle Glieder mit $m = 1$, dann alle Glieder mit $m = 2$, usw. zuletzt alle Glieder mit $m = l - 1$, welches ja für m (ebenso wie für n) der größte Wert ist, den es annehmen kann. *Innerhalb* jeder Gruppe ordnen wir so: zuerst alle Glieder mit $\cos m\varphi$, dann alle Glieder mit $\sin m\varphi$. Innerhalb dieser „Halbgruppen" ordnen wir nach wachsendem n, welches dabei die

Wertereihe: m, $m+1$, $m+2 \ldots l-1$ durchläuft, das sind $(l-m)$ Werte.

Führt man das so durch, so findet man, daß die nichtverschwindenden Elemente (72) ausschließlich auf den zwei Nebendiagonalen angeordnet sind, welche die Hauptdiagonale unmittelbar flankieren. Überall sonst stehen Nullen und auf der Hauptdiagonale nur die zu berechnenden Eigenwertstörungen, negativ genommen. Es werden ferner auch die zwei genannten Nebendiagonalen an *den* Stellen, wo sie die *Grenzen* zwischen den oben genannten „Halbgruppen" durchsetzen, in gefälliger Weise durch Nullen unterbrochen. Dadurch *zerfällt* die ganze Determinante in ein Produkt von ebenso viel kleineren Determinanten, als „Halbgruppen" vorhanden sind. das sind $2l-1$ Stück. Es genügt, uns mit einer von ihnen zu befassen. Wir schreiben sie hiemit an, wobei wir die gesuchte Eigenwertstörung einfach mit ε (ohne Index) bezeichnen:

$$(73)\qquad \begin{vmatrix} -\varepsilon & \varepsilon_{m+1,m} & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ \varepsilon_{m+1,m} & -\varepsilon & \varepsilon_{m+2,m} & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \varepsilon_{m+2,m} & -\varepsilon & \varepsilon_{m+3,m} & \ldots & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{m+3,m} & -\varepsilon & \ldots & 0 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{l-1,m} & -\varepsilon \end{vmatrix}$$

Dividiert man hier jedes Glied durch den gemeinsamen Faktor $6lg$ der ε_{nm}, vgl. (72), und sieht für den Augenblick

$$(74)\qquad k^* = -\frac{\varepsilon}{6lg}$$

als Unbekannte an, so hat obige Gleichung $(l-m)$-ten Grades die Wurzeln

$$(75)\qquad k^* = \pm(l-m-1),\ \pm(l-m-3),\ \pm(l-m-5)\ldots$$

welche Reihe mit ± 1 oder mit 0 (einschließlich) abbricht, je nachdem der *Grad* $l-m$ *gerade* oder *ungerade* ist. Den Beweis dafür findet man — leider *nicht* im mathematischen Anhang, da er mir nicht gelungen ist.

Bilden wir die Reihe (75) für jeden der Werte $m=0$, $1, 2 \ldots (l-1)$, so haben wir in den Zahlen

$$(76)\qquad \varepsilon = -6lg\,k^*$$

die Gesamtheit der auftretenden *Störungen der Hauptquantenzahl* l vor uns. Um die gestörten Eigenwerte E (Termniveaus) der vorgelegten Gleichung (32) zu finden, haben nur noch (76), unter Rücksicht auf die Bedeutung der Abkürzungen g nach (68) und a_0 nach (63), einzutragen in

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 (l+\varepsilon)^2}. \tag{77}$$

Man findet nach Reduktion

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2} - \frac{3}{8}\frac{h^2 F l k^*}{\pi^2 m e}. \tag{78}$$

Der Vergleich mit (62) zeigt, daß k^* die *Differenz* der parabolischen Quantenzahlen $k_2 - k_1$ ist. Nach (75) und mit Rücksicht auf den eben vorhin erwähnten Wertebereich von m ist k^* auch wirklich eben derselben Werte fähig wie die ebengenannte Differenz, nämlich der Werte 0, 1, 2 ... $(l-1)$. Auch für die *Vielfachheit*, in der k^* und die Differenz $k_2 - k_1$ auftritt, findet man, wenn man sich die Mühe nehmen will, sie zu überlegen, selbstverständlich denselben Wert, nämlich $l - |k^*|$.

Wir haben damit die Eigenwertstörungen erster Ordnung auch aus der allgemeineren Theorie errechnet. Der nächste Schritt wäre nun die Auflösung des linearen Gleichungssystems (21′) der allgemeinen Theorie nach den x-Größen. Diese würden dann nach (18) (vorläufig mit $\lambda = 0$) die gestörten Eigenfunktionen nullter Ordnung liefern, das heißt aber natürlich gar nichts anderes denn eine Darstellung der Eigenfunktionen (64) als lineare Formen der Eigenfunktionen (70). Die Auflösung von (21′) würde in unserem Falle natürlich nichts weniger als eindeutig sein, wegen der erheblichen Vielfachheit der Wurzeln ε. Die Auflösung vereinfacht sich erheblich durch die Bemerkung, daß die Gleichungen in *ebenso viele*, nämlich in $2l - 1$, Gruppen, oder, um den oben gewählten Ausdruck beizubehalten, *Halbgruppen* mit völlig getrennten Variablen zerfallen, als die oben untersuchte Determinante Faktoren von der Art (73) besitzt; und durch die weitere Bemerkung, daß es gestattet ist, nach Wahl eines bestimmten ε-Wertes bloß die Variablen x einer *einzigen* Halbgruppe als von Null verschieden anzusehen, und zwar einer solchen, deren Determinante (73) für den gewählten ε-Wert verschwindet. Die Bestimmung dieser Halbgruppe von Variablen wird dann *eindeutig*.

Aber dem Zweck, die allgemeine Methode von § 2 durch ein Beispiel zu erläutern, ist jetzt wohl genüge geschehen. Da die Fortsetzung der Rechnung kein besonderes physikalisches Interesse bietet, habe ich mich nicht weiter bemüht, die Determinantenquotienten, als welche die Koeffizienten x sich unmittelbar darbieten, in eine übersichtlichere Gestalt zu bringen oder die Hauptachsentransformation auf andere Weise zu bewerkstelligen.

Im ganzen wird man sagen müssen, daß im vorliegenden Fall die Methode der säkularen Störungen (§ 5) erheblich umständlicher ist als die direkte Verwendung eines Separationssystems (§ 3). Ich glaube, daß dies auch für andere Fälle Geltung haben dürfte. In der gewöhnlichen Mechanik ist es bekanntlich im allgemeinen umgekehrt.

III. Mathematischer Anhang

Vorbemerkung: Es ist nicht beabsichtigt, hier alle Rechnungen, die im Text unterdrückt wurden, lückenlos im Detail nachzutragen. Auch ohne das ist die vorliegende Note leider schon allzusehr angeschwollen. Es sollen hauptsächlich nur die Rechenmethoden kurz beschrieben werden, die ein anderer zu ähnlicher Arbeit mit Vorteil gebrauchen kann, falls ihm nicht — was sehr wohl möglich ist — bessere in den Sinn kommen.

1. Die verallgemeinerten Laguerreschen Polynome und Orthogonalfunktionen

Das k-te Laguerresche Polynom $L_k(x)$ genügt der Differentialgleichung[1])

$$x y'' + (1 - x) y' + k y = 0 . \tag{101}$$

Ersetzen wir hier zuerst k durch $n + k$ und differentieren wir dann n-mal, so finden wir, daß die n-te Derivierte des $n + k$-ten Laguerreschen Polynoms, die wir stets mit L^n_{n+k} bezeichnen, der Gleichung genügt

$$x y'' + (n + 1 - x) y' + k y = 0 . \tag{102}$$

---

1) Courant-Hilbert, Kap. II. § 11, 5. S. 78. Gleichung (72).

Ferner findet man durch leichte Transformation für $e^{-\frac{x}{2}} L^n_{n+k}(x)$ die Gleichung gültig

$$(103)\quad y'' + \frac{n+1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2}\right)\frac{1}{x}\right) y = 0,$$

was im § 3, nach Gleichung (41'), Verwendung fand. Die zugehörigen verallgemeinerten Laguerreschen Orthogonalfunktionen sind

$$(104)\qquad x^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{x}{2}} L^n_{n+k}(x).$$

Ihre Gleichung ist (beiläufig bemerkt) folgende

$$(105)\quad y'' + \frac{1}{x} y' + \left(-\frac{1}{4} + \left(k + \frac{n+1}{2}\right)\frac{1}{x} - \frac{n^2}{4x^2}\right) y = 0.$$

Wir wenden uns der Gleichung (103) zu. Betrachten wir darin n als festgegebene (reelle) ganze Zahl, k als Eigenwertparameter, so hat nach dem Gesagten die Gleichung im Grundgebiet $x > 0$ jedenfalls die Eigenfunktionen

$$(106)\qquad e^{-\frac{x}{2}} L^n_{n+k}(x)$$

zu den Eigenwerten

$$(107)\qquad k = 0, 1, 2, 3, \ldots$$

Im Text ist behauptet worden, daß sie keine weiteren, vor allem, daß sie kein Streckenspektrum besitzt. Das scheint paradox, denn die Gleichung

$$(108)\quad \frac{d^2 y}{d\xi^2} + \frac{n+1}{\xi}\frac{dy}{d\xi} + \left(-\frac{1}{(2k+n+1)^2} + \frac{1}{\xi}\right) y = 0,$$

in welche (103) durch die Substitution

$$(109)\qquad \xi = \left(k + \frac{n+1}{2}\right) x$$

übergeht, *besitzt* ein Streckenspektrum, wenn man darin

$$(110)\qquad E = -\frac{1}{(2k+n+1)^2}$$

als Eigenwertparameter auffaßt; nämlich alle positiven Werte von E sind Eigenwerte (vgl. „Erste Mitteilung", Analyse der dortigen Gleichung (7)).

Daß nun aber diesen positiven E-Werten *keine* Eigenwerte k von (103) entsprechen können, folgt aus dem Umstand, daß die betreffenden k-Werte ja nach (110) *komplex* ausfallen

würden, was nach allgemeinen Sätzen[1]) unmöglich ist. Jeder *reelle* Eigenwert von (103) gibt nach (110) zu einem *negativen* Eigenwert von (108) Anlaß. Ferner weiß man (vgl. „Erste Mitteilung"), daß (108) keine anderen negativen Eigenwerte besitzt, als genau diejenigen, die nach (110) aus der Zahlenmenge (107) entspringen. Es bliebe also nur noch die eine Möglichkeit, daß in der Reihe (107) gewisse negative k-Werte fehlen, die beim Auflösen von (110) nach k wegen der Doppeldeutigkeit beim Wurzelausziehen auftreten. Aber auch das ist unmöglich, denn die betreffenden k-Werte fallen algebraisch kleiner aus als $-\frac{n+1}{2}$ und können daher nach allgemeinen Sätzen[2]) nicht Eigenwerte von Gleichung (103) sein. Die Eigenwertreihe (107) ist also vollständig, w. z. b. w.

Das Vorstehende dient auch zum Nachtrag des Beweises, daß die Funktionen (70) die Eigenfunktionen von (67) (mit Unterdrückung des Störungsgliedes) zu den Eigenwerten (69) sind. Man hat nur die Lösungen von (67) als Produkt einer Funktion von ϑ, φ und einer Funktion von η anzusetzen. Die Gleichung in η kann leicht auf die Form (105) gebracht werden, das einzig besondere ist, daß unser hiesiges n dort stets eine ungerade Zahl, nämlich das dortige $2n+1$ ist.

2. Bestimmte Integrale über Produkte zweier Laguerrescher Orthogonalfunktionen

Die Laguerreschen Polynome können in folgender Weise als Koeffizienten der Reihenentwicklung einer sogenannten „erzeugenden Funktion" der Hilfsvariablen t zusammengefaßt werden[3]):

$$\sum_{k=0}^{\infty} L_k(x)\frac{t^k}{k!} = \frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{1-t}. \tag{111}$$

Ersetzen wir hier zuerst k durch $n+k$ und differentieren sodann n-mal nach x, so erhalten wir die erzeugende Funktion unserer verallgemeinerten Polynome

1) Courant-Hilbert, Kap. III. § 4, 2. S. 115.
2) Courant-Hilbert, Kap. V. § 5, 1. S. 240.
3) Courant-Hilbert, Kap. II. § 11, 5. S. 78. Gleichung (68).

$$(112)\qquad \sum_{k=0}^{\infty} L^n_{n+k}(x)\,\frac{t^k}{(n+k)!} = (-1)^n\,\frac{e^{-\frac{xt}{1-t}}}{(1-t)^{n+1}}\,.$$

Um nun mit ihrer Hilfe solche Integrale auszuwerten, wie sie im Text zum erstenmal in dem Ausdruck (52) auftreten, oder allgemeinere, wie sie im § 4 bei der Auswertung von (65) und ebenso wieder im § 5 benötigt werden, verfahren wir folgendermaßen. Wir schreiben (112) ein zweites Mal an, wobei wir aber sowohl den festen Index n als auch den laufenden Index k mit einem Strich versehen und die Unbestimmte t durch s ersetzen. Diese zwei Gleichungen multiplizieren wir ineinander, die linke mit der linken, die rechte mit der rechten Seite. Alsdann multiplizieren wir noch mit

$$(113)\qquad x^p\,e^{-x}$$

und integrieren nach x von 0 bis ∞. p soll — für unsere Zwecke genügt das — eine positive ganze Zahl sein. Die Integration ist rechter Hand elementar ausführbar und man erhält:

$$(114)\qquad \left\{\begin{aligned}&\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{k'=0}^{\infty}\frac{t^k\,s^{k'}}{(n+k)!\,(n'+k')!}\int_0^{\infty} x^p\,e^{-x}\,L^n_{n+k}(x)\,L^{n'}_{n'+k'}(x)\,dx =\\ &\qquad = (-1)^{n+n'}\,p!\,\frac{(1-t)^{p-n}(1-s)^{p-n'}}{(1-ts)^{p-1}}\,.\end{aligned}\right.$$

Da hat man nun links die gesuchten Integrale aufgereiht wie an einer Perlenschnur und hat bloß das jeweils benötigte abzulösen, indem man rechts den Koeffizienten von $t^k s^{k'}$ aufsucht. Dieser Koeffizient ist stets eine einfache Summe und zwar in den Fällen, die im Text vorkommen, stets eine endliche Summe mit nur ganz wenigen Gliedern (bis zu drei). Allgemein ergibt sich

$$(115)\qquad \left\{\begin{aligned}&\int_0^{\infty} x^p\,e^{-x}\,L^n_{n+k}(x)\,L^{n'}_{n'+k'}(x)\,dx = p!\,(n+k)!\,(n'+k')!\cdot\\ &\qquad\cdot\sum_{\tau=0}^{\leq k,k'}(-1)^{n+n'+k+k'+\tau}\binom{p-n}{k-\tau}\binom{p-n'}{k'-\tau}\binom{-p-1}{\tau}.\end{aligned}\right.$$

Die Summe bricht nach der nichtgrößeren der beiden Zahlen k, k' ab, sie beginnt in Wirklichkeit oft erst bei einem positiven τ, da Binomialkoeffizienten, deren untere Zahl die obere übersteigt, verschwinden. Beispielsweise ist für das Nennerintegral von (52) zu setzen: $p = n' = n$ und $k' = k$. Dann darf τ nur den *einen* Wert k annehmen und man bestätigt die Angabe (55) des Textes. Für das Zählerintegral in (52) hat bloß p einen anderen Wert, nämlich $p = n + 2$. τ hat jetzt die Werte $k-2$, $k-1$ und k anzunehmen und man erhält nach sehr leichter Reduktion die Formel (54) des Textes. — In ganz derselben Weise werden auch die im § 5 auftretenden Integrale mit Laguerreschen Funktionen ausgewertet.

Integrale vom Typus (115) können wir also jetzt als bekannt ansehen und haben uns nur noch mit dem in § 4 bei der Berechnung der Intensitäten auftretenden Fall zu beschäftigen (vgl. den Ausdruck (65) und die darin einzutragenden Funktionen (64)), daß die beiden Laguerreschen Orthogonalfunktionen, über deren Produkt zu integrieren ist *nicht dasselbe Argument haben*, sondern wie dort z. B. die Argumente $\lambda_1/l\, a_0$ und $\lambda_1/l'\, a_0$, wo l und l' die Hauptquantenzahlen der beiden Niveaus sind, die wir kombiniert haben. Als allgemeinen Typus betrachten wir das Integral

$$J = \int_0^\infty x^p\, e^{-\frac{\alpha+\beta}{2}x}\, L^n_{n+k}(\alpha x)\, L^{n'}_{n'+k'}(\beta x)\, dx. \tag{116}$$

Da kann man nun äußerlich auf verschiedene Art vorgehen. Erstens läßt sich das frühere Verfahren glatt übertragen, nur tritt auf der rechten Seite von (114) dann ein etwas komplizierterer Ausdruck auf, nämlich im Nenner die Potenz eines Quadrinoms statt, wie dort, eines Binoms. Und das macht die Sache etwas unübersichtlich, denn auf der rechten Seite von (114) erscheint dann statt der dreifachen eine fünffache und auf der rechten Seite von (115) daher immer noch eine dreifache Summe statt einer einfachen. Etwas übersichtlicher fand ich folgende Substitution

$$\frac{\alpha+\beta}{2}x = y \tag{117}$$

daher

$$(118)\qquad \begin{cases} \alpha x = \left(1 + \dfrac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\right) y \\ \beta x = \left(1 - \dfrac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}\right) y \end{cases}$$

und sodann Entwicklung der beiden Polynome in ihre Taylorreihen, die ja endlich sind und zu Koeffizienten Polynome ihresgleichen haben. Man erhält so mit den Abkürzungen

$$(119)\qquad \sigma = \frac{2}{\alpha+\beta} \qquad\qquad \gamma = \frac{\alpha-\beta}{\alpha+\beta}$$

folgendes

$$(120)\qquad \begin{cases} J = \sigma^{p+1} \displaystyle\sum_{\lambda=0}^{k} \sum_{\mu=0}^{k'} \\ \qquad (-1)^{\mu} \dfrac{\gamma^{\lambda+\mu}}{\lambda!\,\mu!} \displaystyle\int_0^{\infty} y^{p+\lambda+\mu} L_{n+k}^{n+\lambda}(y)\, L_{n'+k'}^{n'+\mu}(y)\, dy . \end{cases}$$

Damit ist die Berechnung von J auf den einfacheren Integraltypus (115) zurückgeführt. Die Doppelsumme in (120) ist im Falle der Balmerlinien verhältnismäßig gutartig, da hier einer der beiden k-Werte, nämlich der auf das zweiquantige Niveau bezügliche, den Wert 1 nicht überschreitet, mithin λ höchstens zwei Werte durchläuft und, wie sich weiter herausstellt, μ höchstens vier Werte. Der Umstand, daß unter den auf das zweiquantige Niveau bezogenen Polynomen in (120) keine anderen als

$$L_0 = 1, \qquad L_1 = -x+1, \qquad L_1^{\,1} = -1$$

vorkommen, gestattet weitere Vereinfachungen. Immerhin muß man sich durch eine Anzahl Tabellen durchrechnen und es ist recht bedauerlich, daß die in den Tabellen des Textes angegebenen Intensitätszahlen sich vorläufig nicht ihrem allgemeinen Bau nach durchschauen lassen. Zum guten Glück bestehen die Summenrelationen zwischen den $\parallel$- und den $\perp$-Komponenten, so daß man sich wenigstens vor Rechenfehlern mit einiger *Wahrscheinlichkeit* sicher fühlen darf.

8. Integrale mit Kugelfunktionen

Zur Durchführung der Rechnungen im § 5 sind drei einfache Integralbeziehungen zwischen zugeordneten Kugelfunk-

tionen nötig, die ich zur Bequemlichkeit anderer hierher setze, da ich sie an den Stellen, wo ich nachgesehen habe, nicht finden konnte. Wir definieren wie üblich

$$P_n^m(\cos\vartheta) = \sin^m\vartheta \frac{d^m P_n(\cos\vartheta)}{(d\cos\vartheta)^m}. \tag{121}$$

Dann gilt

$$\int_0^\pi [P_n^m(\cos\vartheta)]^2 \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2}{2n+1}\frac{(n+m)!}{(n-m)!} \tag{122}$$

(Normierungsrelation).

Ferner

$$\left\{ \int_0^\pi P_n^m(\cos\vartheta)\, P_{n'}^m(\cos\vartheta)\cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = 0 \right. \tag{123}$$

$$\text{für} \quad |n-n'| \neq 1.$$

Hingegen

$$\left\{ \int_0^\pi P_n^m(\cos\vartheta)\, P_{n-1}^m(\cos\vartheta)\cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = \right. \tag{124}$$

$$= \frac{n+m}{2n+1}\int_0^\pi P_{n-1}^m(\cos\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{2(n+m)!}{(4n^2-1)(n-m-1)!}.$$

Die letzten beiden Relationen sind bestimmend für die „Auswahl" der Determinantenglieder auf S. 480 des Textes. Sie sind übrigens auch sonst von fundamentaler Bedeutung für die Theorie der Spektren, denn es liegt auf der Hand, daß das Auswahlprinzip der azimutalen Quantenzahl auf ihnen (und zwei weiteren mit $\sin^2\vartheta$ statt $\cos\vartheta\sin\vartheta$) beruht.

Zusatz bei der Korrektur:

Hr. W. Pauli jr. teilt mir mit, daß er mittels einer Modifikation der in Ziffer 2 des Anhangs angegebenen Berechnungsweise zu folgenden geschlossenen Formeln für die Gesamtintensitäten der Linien der Lymanserie und der Balmerserie gelangt ist. Für die Lymanserie

$$\nu_{l,1} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{l^2}\right); \qquad J_{l,1} = \frac{2^7\cdot(l-1)^{2l-1}}{l\cdot(l+1)^{2l+1}}.$$

Für die Balmerserie

$$\nu_{l,2} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{l^2}\right); \qquad J_{l,2} = \frac{4^3 \cdot (l-2)^{2l-3}}{l \cdot (l+2)^{2l+3}} (3l^2 - 4)(5l^2 - 4).$$

Diesen Ausdrücken sind die Gesamtintensitäten bei Emission Amplitudenquadrat mal vierter Potenz der Schwingungszahl) innerhalb der betreffenden Serie proportional. Für die Balmerserie sind die aus der Formel folgenden Zahlen in vollkommener Übereinstimmung mit den auf S. 476 angegebenen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Mai 1926)

2. *Die Intensitätsverteilung in einem astigmatischen Strahlenbündel in Abhängigkeit von dem Brennlinienabstand und der Öffnung auf Grund der Wellentheorie des Lichtes;*

von Johannes Picht

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich für ein beliebiges optisches Strahlenbündel die exakte mathematische Lösung der Schwingungsgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$ gegeben $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$. War das Strahlenbündel durch eine seiner geometrisch-optischen Wellenflächen gegeben, und lautete die Vektorgleichung dieser „Kennfläche" des Bündels $\mathfrak{x} = \mathfrak{x}(v, w)$, wo v und w zwei Parameter sind, so galt für einen beliebigen Punkt P:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \int\int e^{ik[\mathfrak{x}_P - \mathfrak{x}(v,w), \mathfrak{N}(v,w)]} \psi(v, w) \sqrt{\left[\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial v} \frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial w}\right]^2} \, dv \, dw,$$

wo $\mathfrak{x}_P$ den Aufpunktsvektor und $\mathfrak{N}(v, w)$ die zum Punkte (v, w) der Kennfläche gehörige Normale bedeutet. $\mathfrak{N}(v, w)$ fällt mit den geometrisch-optischen Lichtstrahlen des Bündels zusammen. Der Faktor $\psi(v, w)$ gibt die auf der unendlich fernen Wellenfläche in Richtung $\mathfrak{N}(v, w)$ vorhandene durch ψ^2 gemessene Intensität an.

Diese Formel wurde u. a. angewandt auf ein astigmatisches Strahlenbündel, dessen Kennfläche gegeben war durch die Gleichungen

$$x = -\frac{\alpha}{2}(\varrho_1 \beta^2 + \varrho_2 \gamma^2)$$

$$y = \frac{\beta}{2}(2\varrho_1 - \varrho_1 \beta^2 - \varrho_2 \gamma^2) \quad z = \frac{\gamma}{2}(2\varrho_2 - \varrho_1 \beta^2 - \varrho_2 \gamma^2)$$

$$\alpha = \sqrt{1 - \beta^2 - \gamma^2}$$

und für welche die Lichtverteilung auf der unendlich fernen Wellenfläche durch den Faktor $(1 - \beta^2 - \gamma^2)$ bestimmt war.

1) Ann. d. Phys. 77. S. 685—782. 1925.

Diese Kennfläche stimmt in erster Näherung mit einem [hyperbolischem (sign $\varrho_1 \neq$ sign ϱ_2) oder elliptischen (sign $\varrho_1 =$ sign ϱ_2)] Paraboloid überein. Für dieses Strahlenbündel wird:

$$u_P = \frac{ik}{2\pi} \int\int e^{ik\left[x_P \alpha + y_P \beta + z_P \gamma - \varrho_1 \frac{\beta^2}{2} - \varrho_2 \frac{\gamma^2}{2}\right]} d\beta \, d\gamma$$

zu integrieren über die ganze Öffnung des Bündels. Nehmen wir diese ungefähr quadratisch an, also etwa von $-\beta_1$ bis $+\beta_1$ und von $-\gamma_1$ bis $+\gamma_1$, so läßt sich die Integration trennen und es ergibt sich, wenn wir gleich die dem Quadrat von u_P gleichgesetzte Intensität I_P hinschreiben:

$$I_P = \frac{4k^2}{\pi^2} \beta_1^2 \gamma_1^2 \cdot \left(\frac{a_1}{s_1}\right)^2 \cdot \left(\frac{a_2}{s_2}\right)^2$$

wo

$$s_1 = s_{12} - s_{11} = 2\beta_1 \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_1|}; \quad s_2 = s_{22} - s_{21} = 2\gamma_1 \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_2|}$$

$$a_1 = \left| \int_{s_{11}}^{s_{12}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \delta^2} d\delta \right|; \qquad a_2 = \left| \int_{s_{21}}^{s_{22}} e^{\mp i \frac{\pi}{2} \varepsilon^2} d\varepsilon \right|$$

$$s_{11} = \left(-\beta_1 - \frac{y_P}{x_P + \varrho_1} \right) \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_1|};$$

$$s_{12} = \left(+\beta_1 - \frac{y_P}{x_P + \varrho_1} \right) \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_1|};$$

$$s_{21} = \left(-\gamma_1 - \frac{z_P}{x_P + \varrho_2} \right) \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_2|};$$

$$s_{22} = \left(+\gamma_1 - \frac{z_P}{x_P + \varrho_2} \right) \sqrt{\frac{k}{\pi} |x_P + \varrho_2|}.$$

Dieser Ausdruck I_P wurde in der angegebenen Arbeit mit Hilfe der Cornuschen Spirale diskutiert und für $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$; $\varrho_2 = -\varrho_1 = 100\,\lambda$ in mehreren Kurven graphisch dargestellt.

Um den Astigmatismus genauer zu studieren, wurden noch unter Benutzung der Cornuschen Spirale für verschiedene andere Brennlinienabstände und auch für andere Öffnungswinkel die Intensitätswerte für die Achse sowie für die Brennlinien berechnet und graphisch dargestellt. Die Ergebnisse seien nachfolgend mitgeteilt. Hierbei ist die Intensität der Kugelwelle (gleicher Öffnung und gleicher Intensitäts-

verteilung im Unendlichen) im Brennpunkte gleich 100 gesetzt. Die übrigen Intensitäten sind also hierauf bezogen in Prozent angegeben.

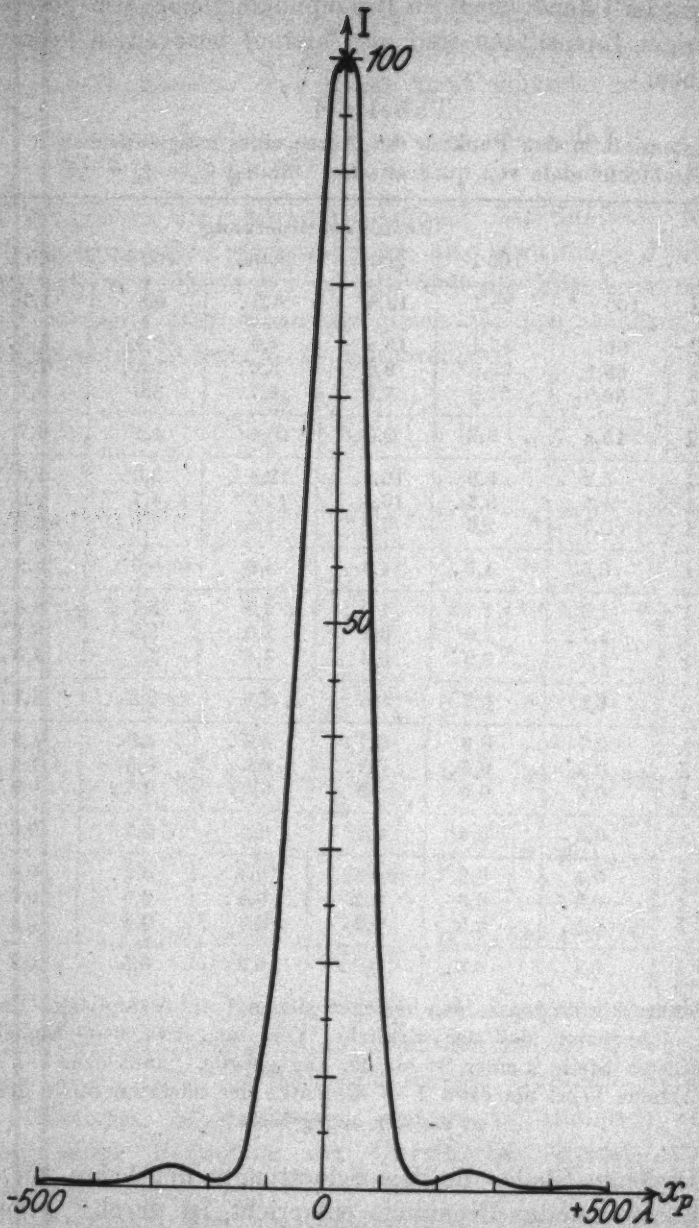
Tabelle 1

Intensität in den Punkten der Achse eines astigmatischen Strahlenbündels von quadratischer Öffnung ($\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$)

x_P	Brennlinienentfernung 0 λ	100 λ	200 λ	300 λ	400 λ	500 λ
0 λ	100 *	65,1	15,8	1,5.	0,8	1,7.
± 25 λ	96	57,1	13,8.	1,9	0,9'	1,5.
50 λ	65,1	39,8*	9,8	3,6.	1,6.	1,0
75 λ	36,0	21,8	7,9	6,7	3,0	0,7
100 λ	15,8	9,8	9,0. *	10,4	4,4	0,7
125 λ	5,2'	5,0	10,7	12,4	5,0.	1,8.
150 λ	1,5.	3,6.	10,4	11,0*	4,7	2,0
175 λ	0,7	2,6.	7,8	7,9	4,5.	3,6
200 λ	0,8	1,6.	4,4	4,6	5,0*	5,5
225 λ	1,3.	1,1	1,9	2,8	5,7	6,6.
250 λ	1,7.	1,0	0,7	2,0	5,5	6,2*
275 λ	1,7	0,9'	0,4	1,4.	4,1'	4,9.
300 λ	1,2	0,7'	0,5.	0,8	2,5.	3,1.
325 λ	0,7	0,6	0,7.	0,6.	1,2.	1,9
350 λ	0,3'	0,6.	0,9.	0,6.	0,5.	1,4.
375 λ	0,2	0,5	0,9	0,6.	0,3.	0,9'
400 λ	0,3.	0,4	0,7	0,5	0,3	0,6.
425 λ	0,4.	0,3'	0,4'	0,4	0,5.	0,4
450 λ	0,5.	0,3	0,2	0,4.	0,6	0.4.
475 λ	0,5.	0,3	0,2.	0,3'	0,6	0,4
500 λ	0,4	0,3.	0,2.	0,3.	0,5.	0,4.

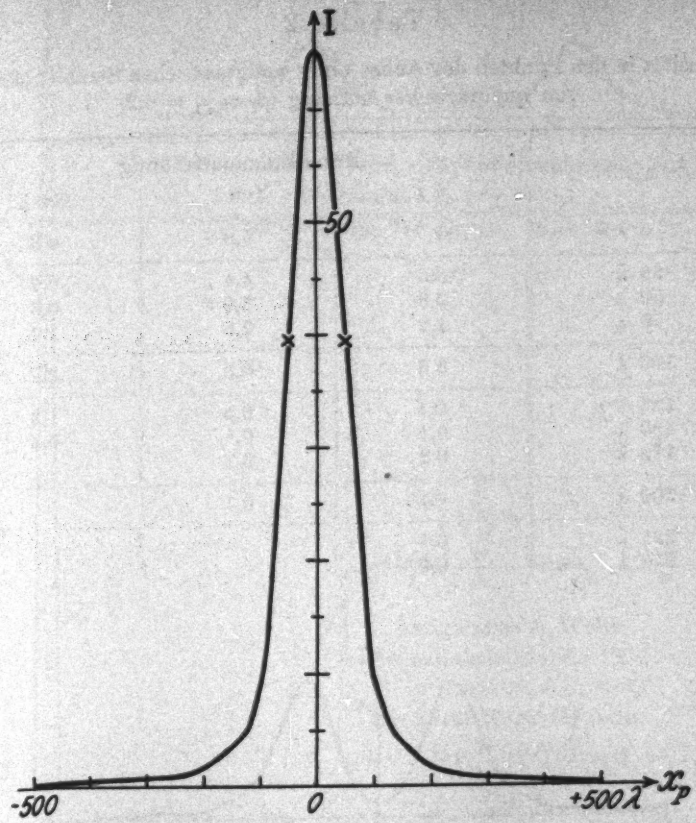
(Die Punkte hinter den Zahlen beziehen sich auf die Abrundung. Punkt unten (.) bedeutet, daß der wirkliche Wert um etwa 2—5 Einheiten der nächsten Stelle kleiner ist als der angegebene, Punkt oben (') daß der wirkliche Wert um etwa 2—5 Einheiten der nächsten Stelle größer ist als der angegebene.)

Diejenige Stelle, die dem Schnittpunkt der Achse mit der ersten bzw. zweiten Brennlinie entspricht, ist durch * gekennzeichnet. Die Figg. 1—9 geben die Werte der Tabb. 1 und 2 graphisch wieder. Man erkennt deutlich, daß — wie dies bereits in der früheren Arbeit erwähnt wurde — bei sehr geringer

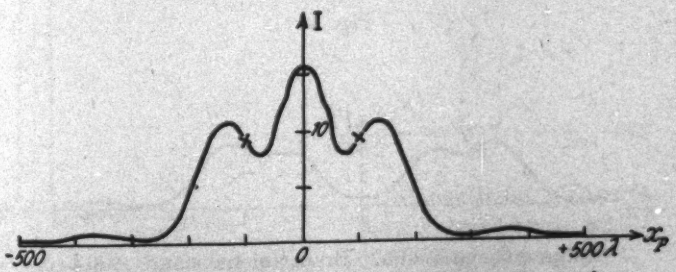


Kugelwelle. □-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. $(y_P = z_P = 0)$

Fig. 1



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 100λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. ($y_p = x_p = 0$)
Fig. 2

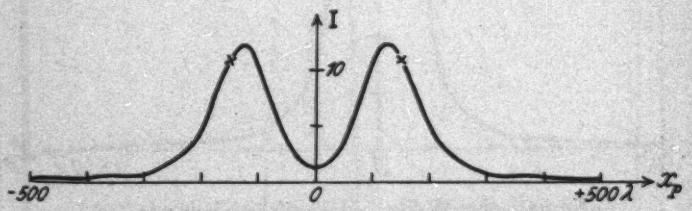


Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 200λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. ($y_p = x_p = 0$)
Fig. 3

Tabelle 2

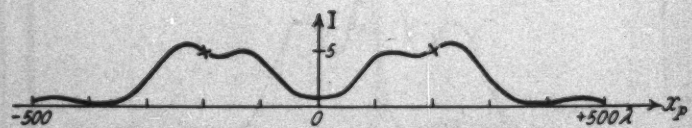
Intensität in den Punkten der Achse eines astigmatischen Strahlenbündels von quadratischer Öffnung ($\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}2$)

x_P	Brennlinienentfernung 0 λ	100 λ	200 λ
0 λ	100 *	0,8	0,3 .
± 25 λ	16	4,4	0,7
50 λ	0,8	5,0 *	0,3
75 λ	1,2	2,5	1,7
100 λ	0,3 .	0,3	2,7 . *
125 λ	0,4	0,5 .	1,3
150 λ	0,1	0,1 .	0,2
175 λ	0,2 .	0,2	
200 λ	0,1 .	0,1 .	
225 λ	0,1		
250 λ	0,0 .		



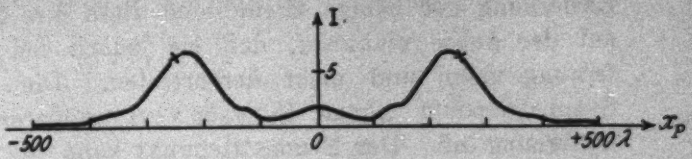
Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 300 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. ($y_P = z_P = 0$)

Fig. 4



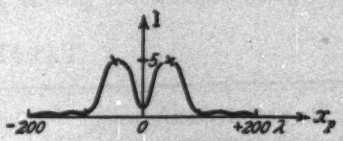
Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 400 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. ($y_P = z_P = 0$)

Fig. 5



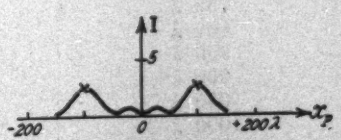
Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 500 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Achse. ($y_p = z_p = 0$)

Fig. 6.



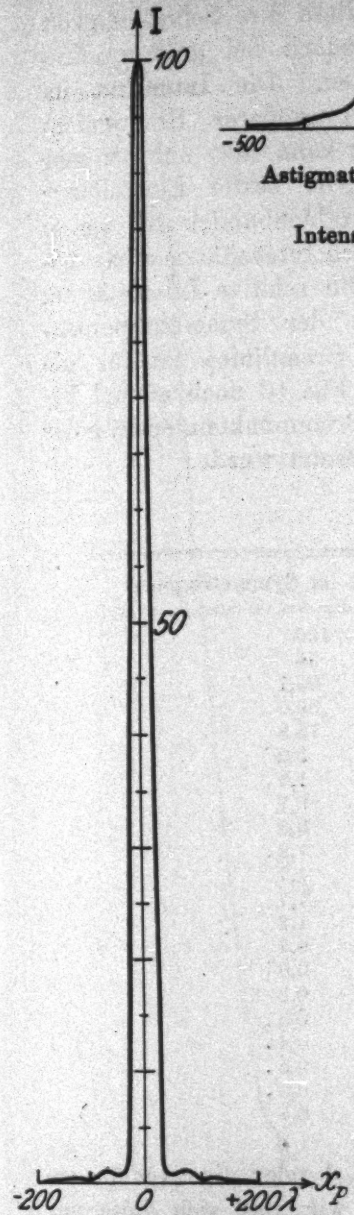
Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 100 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}2$
Intensität längs der Achse
($y_p = z_p = 0$)

Fig. 8



Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}2$
Intensität längs der Achse
($y_p = z_p = 0$)

Fig. 9



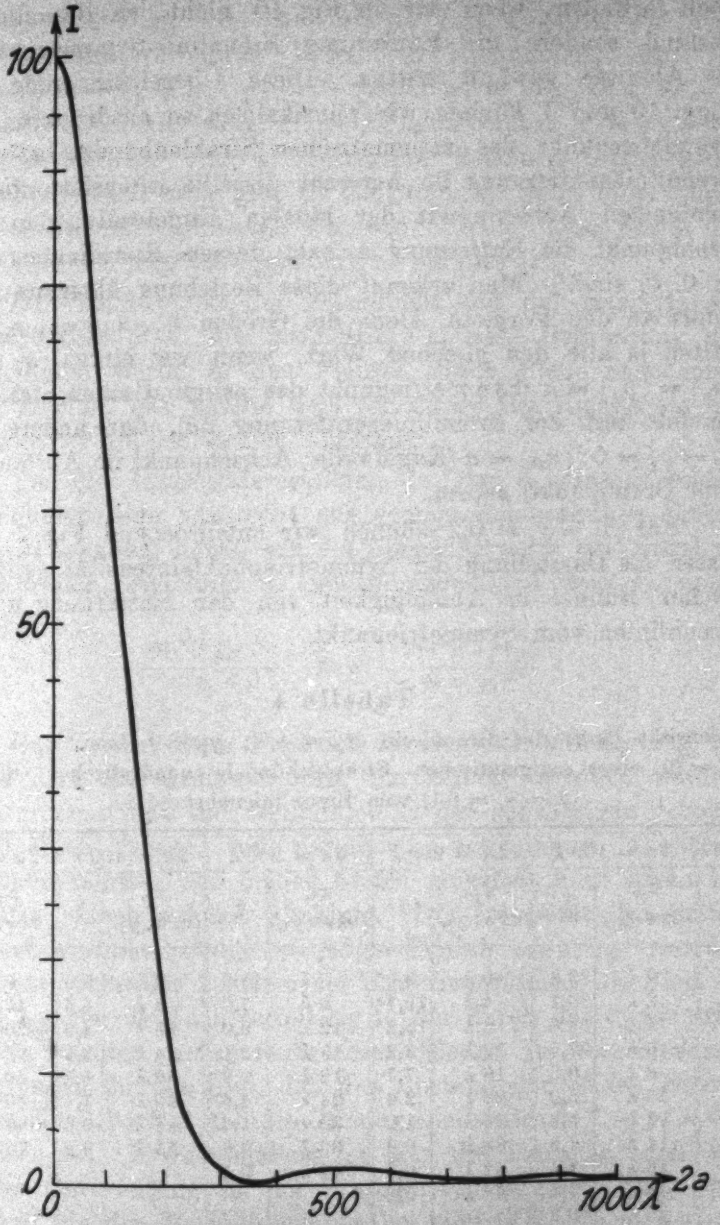
Kugelwelle
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}2$
Intensität längs der Achse
($y_p = z_p = 0$)
Fig. 7

Entfernung der beiden Brennlinien diese ihre Selbständigkeit auf der Achse einbüßen, daß sie jedoch bei größerer Entfernung mehr und mehr hervortreten. Die Intensität im Symmetriepunkt nimmt indessen bei größerer Brennlinienentfernung ab. Der Symmetriepunkt kann also nur bei sehr geringer Brennlinienentfernung als „Ort bester Einstellung" gelten. Je größer die Öffnung des Strahlenbündels ist, um so eher machen sich die Brennlinien durch Intensitätsmaxima bemerkbar und um so geringer wird die relative Intensität im Symmetriepunkt. Die Abhängigkeit der Symmetriepunktsintensität von der Entfernung der Brennlinien ist für die Öffnung $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ in Tab. 3 und Fig. 10 noch einmal besonders dargestellt, wobei wieder die Brennpunktsintensität der zugehörigen Kugelwelle gleich 100 gesetzt wurde.

Tabelle 3

Brennlinienentfernung	Intensität im Symmetriepunkt
0 λ	100
50 λ	96
100 λ	65,1
150 λ	36,0
200 λ	15.8
250 λ	5,2
300 λ	1,5
350 λ	0,7
400 λ	0,8
450 λ	1,3
500 λ	1,7
550 λ	1,7
600 λ	1,2
650 λ	0,7
700 λ	0,3
750 λ	0,2
800 λ	0.3
850 λ	0,4
900 λ	0,5
950 λ	0,5
1000 λ	0,4

Vergleichen wir die Figg. 10 und 1 oder die zugehörigen Werte der Tabb. 3 und 1, so sehen wir, daß sich diese nur dadurch unterscheiden, daß in Fig. 10 eine Maßeinheit zugrundegelegt scheint, die gleich ist dem doppelten Betrag der entsprechenden Größe der Fig. 1. Dieser Unterschied würde



Symmetriepunktsintensität astigmatischer Wellen mit verschiedenem Brennlinienabstand $2a$
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Fig. 10

noch fortfallen, wenn wir in Fig. 10 nicht den Brennlinienabstand sondern die Entfernung Brennlinie-Symmetriepunkt als Abszisse gewählt hätten. Diese Übereinstimmung der Figg. 10 und 1 können wir physikalisch so ausdrücken: Im Symmetriepunkt des astigmatischen Strahlenbündels mit der Brennlinienentfernung $2a$ herrscht dieselbe Intensität wie in demjenigen Achsenpunkt der idealen Kugelwelle, der vom Brennpunkt die Entfernung a hat, dessen Koordinaten also $(a, 0, 0)$ sind.[1]) Man erkennt diese Beziehung übrigens auch sofort an den Formeln. Denn die Größen s_{11}, s_{12}, s_{21}, s_{22} erhalten ja alle den gleichen Wert, wenn wir einmal $x_P = 0$; $|\varrho_1| = |\varrho_2| = a$ (Symmetriepunkt des astigmatischen Strahlenbündels mit der Brennlinienentfernung $2a$), das andere Mal $\varrho_1 = \varrho_2 = 0$; $|x_P| = a$ (Kugelwelle; Achsenpunkt im Abstande a vom Brennpunkt) setzen.

Für $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}2$ können wir entsprechend Fig. 7 auffassen als Darstellung der Symmetriepunktsintensität astigmatischer Bündel in Abhängigkeit von der Entfernung a der Brennlinien vom Symmetriepunkt.

Tabelle 4

Intensität längs der Brennlinie ($x_P = +a$; $y_P = 0$ bzw. $x_P = -a$; $x_P = 0$) eines astigmatischen Strahlenbündels quadratischer Öffnung ($\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$) vom Brennlinienabstand $2a$

$2a = 0\lambda$	$2a = 100\,\lambda$		$2a = 200\,\lambda$		$2a = 300\,\lambda$		$2a = 400\,\lambda$		$2a = 500\,\lambda$	
	x_P (bzw. y_P)	I	x_P (bzw. y_P)	I	x_P (bzw. y_P)	I	x_P (bzw. y_P)	I	x_P (bzw. y_P)	I
Siehe Tabelle 5	0 λ	39,8	0 λ	9,0.	0 λ	11,0	0 λ	5,0	0 λ	6,2
	2 λ	30,1	4 λ	15,1·	6 λ	7,0	8 λ	6,5	10 λ	5,5
	4 λ	23,8	8 λ	15,2	12 λ	9,0	16 λ	4,9	20 λ	3,5
	6 λ	22,5	12 λ	13,2	15 λ	12,1	24 λ	8,5	30 λ	7,4
	8 λ	10,8	16 λ	7,7	18 λ	9,2	32 λ	4,8	40 λ	4,1
	10 λ	5,0	20 λ	2,6·	24 λ	4,6	40 λ	1,4	50 λ	1,2
	12 λ	5,1	24 λ	1,2	30 λ	1,8·	48 λ	0,6	60 λ	0,3
	14 λ	1,5	28 λ	0,9	36 λ	0,8	56 λ	0,2	70 λ	0,1
	16 λ	1,4.	32 λ	0,6	42 λ	0,4				
	18 λ	1,4.	36 λ	0,2						
	20 λ	0,3.								

1) Hr. Strehl, der diese Beziehung auf anderem Wege gefunden hat, machte mich freundlichst auf sie aufmerksam.

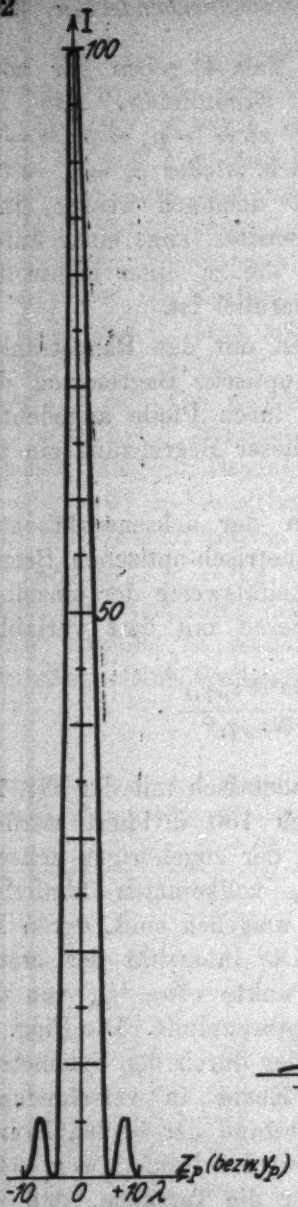
In den Figg. 11—16 sowie in Tab. 4 geben wir noch die Intensitätsverteilung längs der Brennlinien, also für $x_P = \varrho_2 = -\varrho_1 = a$, $y_P = 0$ (bzw. $x_P = -\varrho_2 = \varrho_1 = -a$, $z_P = 0$), wobei als Öffnung des Bündels wieder $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ gewählt wurden. Fig. 11 entspricht demnach wieder einer Kugelwelle, und zwar gibt sie die Intensität längs einer durch den Brennpunkt gehenden Geraden, die zu einer Kante des quadratischen Begrenzungsschirmes parallel ist.

Der Schnittpunkt der Brennlinien mit den Randstrahlen des Bündels d. h. die geometrisch-optische Begrenzung der Brennlinien wurde in den Figuren durch Pfeile angedeutet. Man erkennt, daß bereits weit vor dieser Begrenzung ein beträchtlicher Intensitätsabfall beginnt.

Um die Intensitätsverteilung in der achsensenkrechten Brennlinienebene senkrecht zur geometrisch-optischen Brennlinie zu erhalten, haben wir die Intensitätswerte der einzelnen Punkte der Brennlinie zu multiplizieren mit dem variablen Faktor:

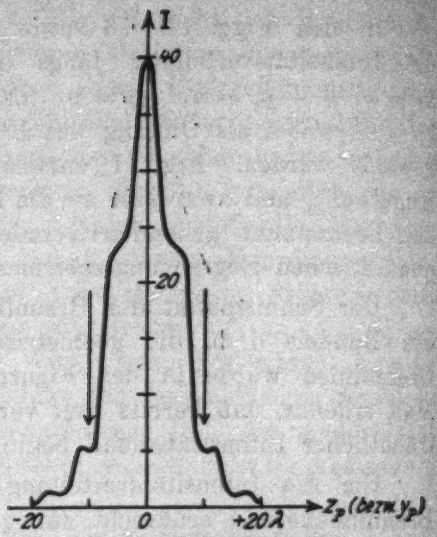
$$\frac{\sin^2(k\,y_P\,\beta_1)}{(k\,y_P\beta_1)^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\sin^2(k\,z_P\gamma_1)}{(k\,z_P\gamma_1)^2}\,.$$

Der Verlauf dieser Funktion ist identisch mit der Fig. 11, wenn dort die Ordinatenwerte durch 100 dividiert werden. Man erkennt, daß die Brennlinien in der zugehörigen achsensenkrechten Ebene von parallelen, vollkommen ähnlichen Nebenbrennlinien auf beiden Seiten umgeben sind, deren Intensität jedoch schnell abnimmt. Die Intensität der ersten Nebenbrennlinie beträgt in jedem Punkte etwa $^1/_{20}$ von der des entsprechenden Punktes der Hauptbrennlinie. Die Figg. 17 bis 19 geben die Lichtverteilung in der durch den Symmetriepunkt gelegten achsensenkrechten Ebene in verschiedenen Richtungen für den Fall, daß der Abstand der beiden Brennlinien 200 λ beträgt und die Öffnung wieder durch $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ gegeben ist. Erwähnenswert ist hier die Tatsache, daß die Intensitätsverteilung in der Symmetriepunktsebene längs der Linien, die den Brennlinien parallel sind (Fig. 17), abgesehen von einem konstanten Faktor identisch ist mit derjenigen längs der Brennlinie eines astigmatischen Strahlenbündels von halbem Brennlinienabstand (Fig. 12). Auch diese Beziehung



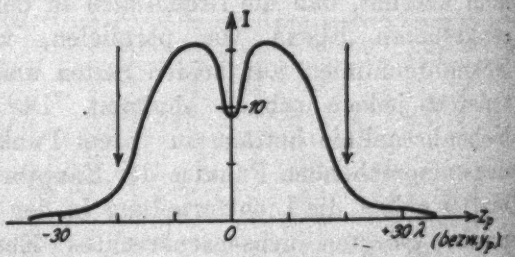
Kugelwelle
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der durch den Brennpunkt (= Symmetriepunkt) gehenden achsensenkrechten Linie
$x_p = 0$; $y_p = 0$ bzw. $x_p = 0$; $z_p = 0$

Fig. 11



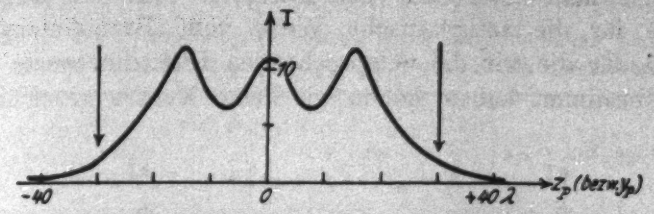
Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 100 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Brennlinie
($x_p = +a$; $y_p = 0$ bzw. $x_p = -a$; $z_p = 0$)

Fig. 12



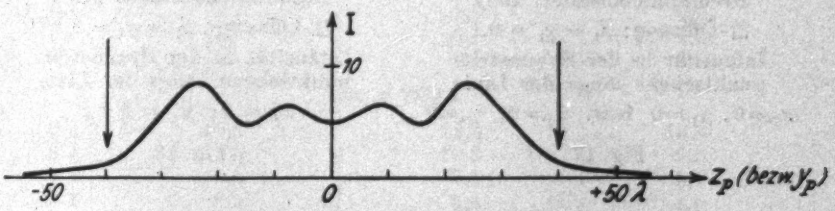
Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung; $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Brennlinie
($x_p = +a$; $y_p = 0$
bzw. $x_p = -a$; $z_p = 0$)

Fig. 13



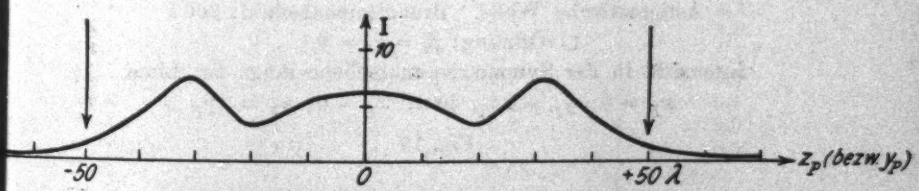
Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 300 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Brennlinie
($x_p = +a$; $y_p = 0$ bzw. $x_p = -a$; $z_p = 0$)

Fig. 14



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 400 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Brennlinie
($x_p = +a$; $y_p = 0$ bzw. $x_p = -a$; $z_p = 0$)

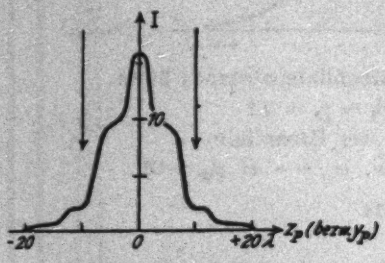
Fig. 15



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 500 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität längs der Brennlinie
($x_p = +a$; $y_p = 0$ bzw. $x_p = -a$; $z_p = 0$)

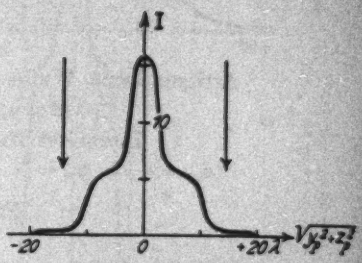
Fig. 16

erkennt man sofort aus den Formeln. Für die Kugelwelle sowie für die astigmatische Welle vom Brennlinienabstand 400 λ, für die wir die entsprechenden Intensitätswerte gleichfalls bestimmt haben, haben wir keine Kurven gezeichnet, da



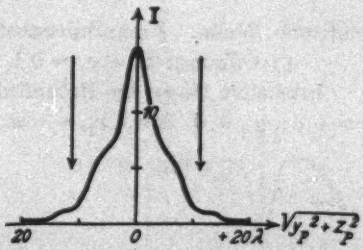
Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität in der Symmetriepunktsebene längs der Linie
$x_P = 0$; $y_P = 0$ bzw. $x_P = 0$; $z_P = 0$

Fig. 17



Astigmatische Welle
Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität in der Symmetriepunktsebene längs der Linie
$x_P = 0$; $y_P = \pm z_P$

Fig. 18



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$
Intensität in der Symmetriepunktsebene längs der Linie
$x_P = 0$; $y_P = 2z_P$ bzw. $x_P = 0$; $z_P = 2y_P$

Fig. 19

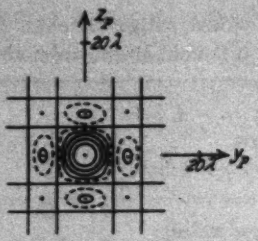
diese bei gleichem Maßstab keine besonderen Merkmale oder Einzelheiten erkennen lassen würden, und da auch die Figg. 20 und 22 diese vollkommen ersetzen. Nachfolgend geben wir jedoch noch in Tab. 5 die entsprechenden Zahlenwerte für die Kugelwelle sowie die astigmatischen Wellen von 200 λ und 400 λ Brennlinienabstand.

Tabelle 5

Intensität in der Symmetriepunktsebene eines astigmatischen Strahlenbündels quadratischer Öffnung ($\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$) vom Brennlinienabstand $2a$

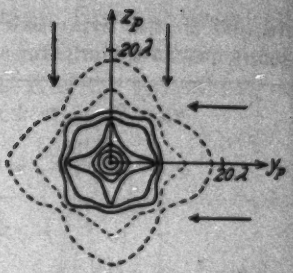
d	$y_P = 0;\ x_P = \pm d$ bzw. $y_P = \pm d;\ x_P = 0$	$y_P = \pm d;\ x_P = \pm 2d$ bzw. $y_P = \pm 2d;\ x_P = \pm d$	$y_P = \pm d;\ x_P = \pm d$
	1. $2a = 0\,\lambda$ (Kugelwelle)		
0 λ	100	100	100
1 λ	88.	85	77
2 λ	57·	50	38
3 λ	25·	18·	66,2
4 λ	6.	3,4	0,4.
5 λ	0	0	0
6 λ	2·	0,5	0,04·
7 λ	5.	0,6·	0,2·
8 λ	4.	0,2·	0,2.
9 λ	1	0,1	0,01
10 λ	0	0	0
	$2a = 200\,\lambda$		
0 λ	15,8	15,8	15,8
2 λ	12,0	10,8	9,0·
4 λ	9,5	7,1·	5,7.
6 λ	8,9·	5,6	5,0
8 λ	4,3	2,6	1,2.
10 λ	2,0	1,2	0,2·
12 λ	2,0	1,1·	0,3.
14 λ	0,6	0,3	0,02
16 λ	0,5·	0,2.	
18 λ	0,5·	0,1	
20 λ	0,1	0,01	
	$2a = 400\,\lambda$		
0 λ	0,8	0,8	0,8
4 λ	1,4.	1,7·	2,3
8 λ	1,4.	2,3	2,3
12 λ	1,2	2,0·	1,7·
16 λ	0,7	1,2.	0,6
20 λ	0,2·	0,4	0,1.
24 λ	0,1	0,2.	0,01·
28 λ	0,1	0,1	0,01
32 λ	0,1.	0,05.	
36 λ	0,02		

In den Figg. 20—24 haben wir endlich noch für die Kugelwelle sowie für die astigmatischen Wellen vom Brennlinienabstand 200 λ und 400 λ und für eine Öffnung $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ die Linien gleicher Helligkeit der achsensenkrechten Symmetriepunkts- und Brennlinienebenen gezeichnet. Von den unter



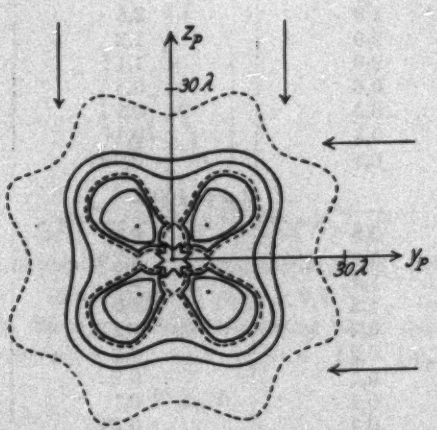
Kugelwelle. □-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$. Linien gleicher Helligkeit in der Brennpunktsebene $x_p = 0$. Eingezeichnet sind die (geraden) Linien voller Dunkelheit ($y_p = \pm 5\lambda;\ \pm 10\lambda; \ldots;$ $x_p = \pm 5\lambda;\ \pm 10\lambda; \ldots$) außerdem die Intensitätslinien ((100)); 50; 25; 10; 5; (1). Der Maximalwert in den Rechtecken ist etwa ((5,5)), in den kleinen Eckquadraten ((0,8))

Fig. 20



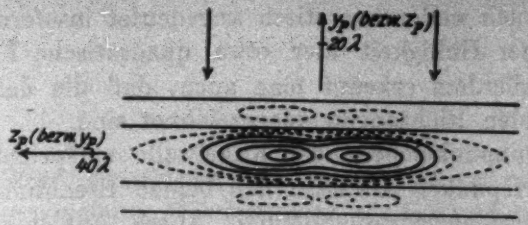
Astigmatische Welle Brennlinienabstand: $200\,\lambda$ □-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ Linien gleicher Helligkeit in der Symmetriepunktsebene ($x_p = 0$). Eingezeichnet sind die Intensitätslinien ((15,8)); 15,0; 12,5; 10,0; 7,5; 5,0; 2,5; (1,25); (0,5)

Fig. 21



Astigmatische Welle Brennlinienabstand: $400\,\lambda$ □-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$ Linien gleicher Helligkeit in der Symmetriepunktsebene ($x_p = 0$) Eingezeichnet sind (in Richtung $y_p = x_p$) die Intensitätslinien ((0,8)); 1,0; (1,36); 1,5; 2,0; ((2,85)); 2,0; 1,5; (1,36); 1,0; 0,5; (0,1)

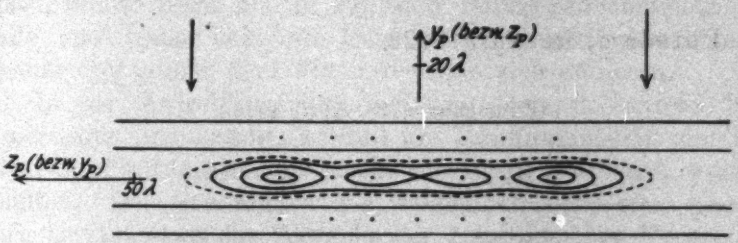
Fig. 22



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 200 λ
□-Öffnung: $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$

Linien gleicher Helligkeit in den Brennlinienebenen $x_p = \pm a$. Eingezeichnet sind (in Richtung $+ x_p$) die Intensitätslinien ((9,0)); 10,0; 15,0; ((15,6)); 15,0; 10,0; 5,0; 2,5; (1,25); (0,5). Die geraden Linien $y_p = \pm 5\lambda; \pm 10\lambda; \ldots$ kennzeichnen volle Dunkelheit. In den „Nebenbrennlinien" sind die Intensitätslinien ((0,45)); (0,5); ((0,8)) eingezeichnet

Fig. 23



Astigmatische Welle. Brennlinienabstand: 400 λ
□-Öffnung; $\beta_1 = \gamma_1 = 0{,}1$

Linien gleicher Helligkeit in den Brennlinienebenen $x_p = \pm a$. Eingezeichnet sind (in Richtung $+ x_p$) die Intensitätslinien 5,0; ((6,5)); 5,0; ((4,6)); 5,0; 7,5; ((8,5)); 7,5; 5,0; (2,5). Die geraden Linien $y_p = \pm 5\lambda; \pm 10\lambda; \ldots$ kennzeichnen volle Dunkelheit. In den „Nebenbrennlinien" sind die Maxima und Minima angedeutet. Ihre Intensität ist $^1/_{20}$ von der der entsprechenden Punkte der x_p-Achse

Fig. 24

den einzelnen Figuren angegebenen Zahlen beziehen sich die einfach eingeklammerten auf die gestrichelt gezeichneten Linien, die doppelt eingeklammerten auf die Maxima bzw. Minima der Intensität.

Auch in diesen Figuren geben die Pfeile die geometrisch-optische Begrenzung an. In den Symmetriepunktsebenen

scheint sie auch wellentheoretisch angedeutet insofern, als die Linien gleicher Helligkeit hier etwa quadratische Form annehmen. Außerdem erkennt man auch, daß die den Brennlinien parallelen Richtungen ausgezeichnet sind.

Die Brennpunktsebene der Kugelwelle entspricht sowohl der Symmetriepunkts- als auch den beiden Brennlinienebenen der astigmatischen Strahlenbündel. Diese Analogie erkennt man bei Betrachten der Figg. 20—24 sehr deutlich. So treten z. B. die Linien voller Dunkelheit, die in den Brennlinienebenen der astigmatischen Strahlenbündel einmal der z-Achse, einmal der y-Achse parallel sind, in der Brennpunktsebene der Kugelwelle gemeinsam auf.

Die angegebenen Zahlenwerte sind fast alle — wie bereits erwähnt — unter Benutzung der Cornuschen Spirale (also graphisch) und des Rechenschiebers ermittelt.

Der Maßstab der Intensität ist in allen Figuren der gleiche.

Potsdam, im April 1926.

(Eingegangen 29. April 1926.)

3. *Über Versuche zur Auffindung elektrodynamischer Wirkungen der Erdbewegung in großen Höhen II;* *von R. Tomaschek*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

III. Weitere Versuche über das auf einen geladenen Kondensator in großen Höhen ausgeübte Drehmoment

Es schien wünschenswert, den in Teil I[1]) mitgeteilten Kondensatorversuch zweiter Ordnung mit möglichster Genauigkeit nach einem Zeitraum von 6 Monaten zu wiederholen, um so mehr als im Frühjahr Bahngeschwindigkeit der Erde und bisher bekannte Eigengeschwindigkeit des Sonnensystems gegenüber dem Fixsternsystem sich addieren.

In der Zwischenzeit wurden am Apparat weitere Verbesserungen angebracht, so daß die Empfindlichkeit und vor allem die Störungsfreiheit noch sehr stark gesteigert werden konnten. Die Genauigkeit der schließlich benutzten Anordnung beträgt etwa das 800fache der ursprünglichen Trouton-Nobleschen Anordnung und etwa das 30fache der bis jetzt ausgeführten Interferenzversuche mit dem Michelsonschen Interferometer.

Die Abänderungen gegen den in Teil I beschriebenen Apparat bestanden vor allem im Bau eines Kondensators von wesentlich größerer Kapazität; und zwar besaß der neue, im übrigen analog gebaute Kondensator 288 Elemente und eine Kapazität von 0,210 MF bei 85 g Gewicht und einer Prüfspannung von 2100 Volt. Um trotz des größeren Gewichtes die Empfindlichkeit der Anordnung beibehalten zu können, wurde der runde Draht durch ein Bronzeband von 0,17 mm × 0,008 mm Querschnitt ersetzt. Der elektrostatische Schutz des Kondensators bestand aus einer den Kondensator umhüllenden Halbkugel mit aufgesetztem Kegel, beide aus sehr dünnem Aluminiumblech. Infolge der gün-

1) Ann. d. Phys. 78. S. 743. 1925.

stigeren Massenverteilung konnte die Schwingungsdauer auf 5 Minuten für eine ganze Schwingung herabgesetzt werden.

Für die Konstanz der Ablesungen zeigte es sich ferner sehr günstig, den Torsionsdraht nicht wie beim ersten Versuch über ein Rädchen gehen zu lassen, sondern fest einzuspannen. Die Arretierung wurde deshalb von einem heb- und senkbaren Ring unterhalb des Kondensators besorgt. Die Aufhängevorrichtung war durch Bernstein isoliert und durch eine Schneckenübersetzung um eine vertikale Achse auch bei vollkommen montiertem Apparat drehbar, so daß Nullpunktsverschiebungen, die allerdings infolge der festen Aufhängung diesmal fast kaum merklich waren, leicht kompensiert werden konnten.

Es gelang auf diese Weise, die elektrostatischen Störungen, durch die die Genauigkeit der in Teil I angeführten Messungen im wesentlichen begrenzt war, sehr weitgehend konstant zu halten. Im übrigen war die Anordnung der in Teil I verwendeten im wesentlichen analog, auch das Beobachtungsverfahren war das gleiche, und die unten angegebenen Werte sind unter möglichster Elimination der elektrostatischen Störungen wie in Teil I gewonnen.

Die Versuche wurden auf dem Jungfraujoch in 3450 m Höhe in den ersten Wochen des April 1926 unternommen, nachdem ein Versuch, sie in 4600 m Höhe auf dem Monte Rosa auszuführen, infolge eines Unfalls des Verfassers zunächst verschoben werden mußte.

Berechnung der zu erwartenden Wirkung:

Die Bestimmung der Direktionskraft des Bandes wurde mittels Schwingungen eines Messingzylinders von $l = 3{,}9$ cm; $2r = 0{,}60$ cm und 9,24 g Gewicht senkrecht zur Zylinderachse bestimmt. Bei 25,2 cm Bandlänge betrug die einfache Schwingungsdauer 35,1 Sek. Die Direktionskraft betrug also für das 38 cm lange Band bei den Versuchen 0,063 CGS.

Bei einer Kapazität des Kondensators von 0,21 MF und einer mittleren Spannung von 1660 Volt ergibt sich die elektrostatische Energie zu $2{,}9 \cdot 10^6$ statischer Einheiten.

Dies ergibt bei voller Erdbahngeschwindigkeit von 30 km in der Sek. und günstiger Stellung des Kondensators ein Drehmoment von 0,0289 CGS., entsprechend einem Ausschlag von 1320 mm an einer 100 cm entfernten geraden Skala.

Da die Konstanz der Ablesungen bei der neuen Anordnung etwa 0,2 mm/m betrug, wäre ein Effekt, hervorgerufen durch eine Relativgeschwindigkeit von 500 m/sec, noch nachweisbar gewesen.

Es ist nicht ohne Interesse, auch die nach den Millerschen Versuchen[1]) zu erwartenden Ausschläge zu betrachten. Für 9 km/sec, welche Geschwindigkeit in 1750 m Höhe vorhanden wäre, ergibt sich ein maximaler Ausschlag von 83,0 mm/m. Extrapoliert man die zu erwartende Geschwindigkeit des Ätherstromes linear mit der Höhe, was für so geringe Höhendifferenzen wohl angebracht erscheint, so ergibt sich in 3450 m Höhe, in der die Beobachtungen unternommen wurden, eine Relativgeschwindigkeit von etwa 18 km/sec, der ein Ausschlag von maximal 344 mm/m entsprechen würde.

Die Versuche wurden bei Stellung des Kondensators in der Ebene Südwest-Nordost vorgenommen, da diese Stellung sowohl für die bekannten Bewegungen der Erde in ihrer Bahn und der Sonne im Fixsternsystem, als auch bei Annahme einer Bewegung nach dem von Strömberg aus der Bewegung der Kugelsternhaufen ermittelten Apex ($\alpha = 320^0$; $\delta = +65^0$)[2]) am günstigsten ist.

Fig. 1 zeigt den mit der vorliegenden Anordnung zu erwartenden Effekt, wenn die Ätherströmung in der von Strömberg angegebenen Richtung erfolgt, für 3450 m Höhe, wie sie den Beobachtungen am Jungfraujoch entspricht und nur 18 km/sec Geschwindigkeit. Fig. 2 zeigt die beobachteten Werte, wobei die Ordinaten im Verhältnis zu Fig. 1 aber um das 100-fache vergrößert sind.

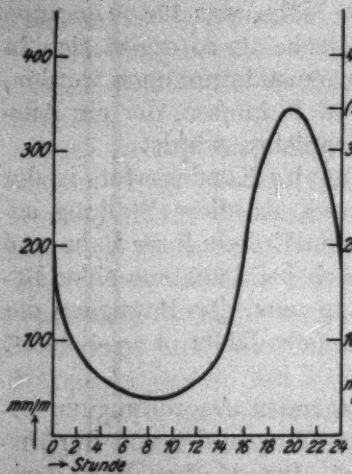
Es zeigt sich keine Schwankung in den Beobachtungen, die größer ist als 1/1500 des Effektes, der zu erwarten ist, wenn die teilweise Mitführung des Äthers mit der Höhe zunimmt, bzw. die größer ist als 1/11000 des Effektes, der durch die Summe von Erdbahngeschwindigkeit und bekannter Geschwindigkeit der Sonne gegen das Fixsternsystem (= etwa 50 km/sec zur Zeit der Beobachtungen) bei vollem Ätherstrom zu erwarten wäre.

Die angeführten Beobachtungen, verglichen mit den in Teil I mitgeteilten, ergeben, daß mit steigender Genauigkeit die

1) Proc. Nat. Acad. Washington 11. S. 306. 1925.
2) Vgl. J. Weber, Phys. Ztschr. 27. S. 7. 1926.

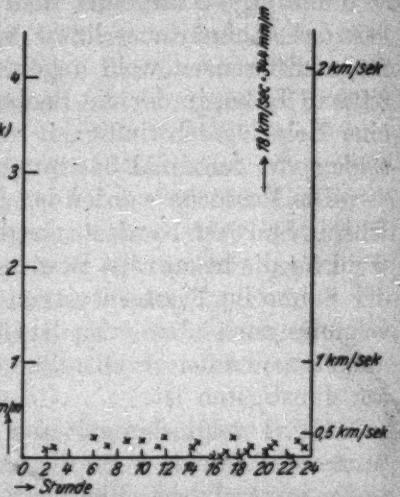
beobachteten Schwankungen in gleichem Maße sinken. Es läßt sich daher aus obigen Versuchen schließen, daß eine Ätherströmung selbst in außerordentlich viel geringerem Ausmaße, als sie etwa aus den optischen Interferenzbeobachtungen von Miller folgen würde, elektrodynamisch nicht nachweisbar ist.

Im Hinblick auf unlängst mitgeteilte Versuche[1]), welche nach sehr verschiedenen Methoden auf das Bestehen einer Lorentzkontraktion und das Vorhandensein einer Ätherströmung



Zu erwartender Effekt für 3460 m Höhe bei teilweiser Mitführung des Äthers

Fig. 1



Ergebnisse der Beobachtungen in 3460 m Höhe, April 1926. Ordinaten gegen linke Figur 100fach vergrößert

Fig. 2

von etwa 750 km in der Sekunde hindeuten würden, sei darauf hingewiesen, daß auch bei Vorhandensein einer Lorentzkontraktion die oben mitgeteilten Kondensatorversuche 2. Ordnung positiv ausfallen müßten[2]), wenn man nicht besondere Annahmen einführt.[3]) [4]) Der obige Ausfall spricht also gegen das Bestehen

1) L. Courvoisier, Astr. Nachr. 5416; 226. S. 241. 1926.

2) Vgl. z. B. M. v. Laue, Die Relativitätstheorie I. S. 135; 4. Aufl. Vieweg.

3) H. A. Lorentz, Proc. Acad. Sc. Amsterdam 6. S. 809. 1904.

4) Diese Annahmen würden jedoch wieder das positive Ergebnis der Courvoisierschen Spiegelbeobachtungen unverständlich machen, welche ebenfalls rein elektrodynamischer Natur sind, während bei den übrigen Versuchen, die auf einer Verknüpfung von Gravitation und Lorentz-

einer solchen Äthergeschwindigkeit; und zwar zeigen die Beobachtungen weniger als 1/2500000 des zu erwartenden Effektes.

IV. Ein Interferenzversuch erster Ordnung über die Änderung der Lichtgeschwindigkeit in materiellen Medien in der Höhe

In Teil I war die Möglichkeit ausgesprochen worden, daß statische elektrische Kraftlinien und Licht sich verschieden verhalten könnten. Es wurde daher ein optischer Versuch zunächst erster Ordnung angestellt, der in ähnlicher Weise wie es von Mascart[1]) und Ketteler[2]) durchgeführt wurde, die Differenz der Lichtzeiten beim Durchsetzen eines Mediums von hohem Brechungsexponenten gegenüber Luft bei Mit- bzw. Gegenlaufen der Lichtstrahlen gegenüber dem Ätherwind feststellen sollte. Da hierbei aber durch das Vorhandensein des Mitführungskoeffizienten[3]) der Effekt, in erster und zweiter Ordnung, verschwindet, wurde ein Medium von großer Dispersion gewählt, so daß bei Vorhandensein von Dopplereffekten infolge der Bewegung Streifenverschiebungen wegen der Änderung des Mitführungskoeffizienten mit der Wellenlänge eintreten müßten.

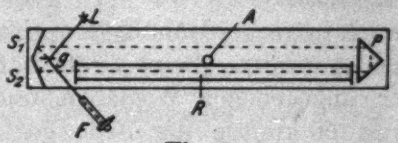


Fig. 3

Die Anordnung (siehe Fig. 3)[4]) entsprach einem modifizierten Michelsonschen Interferometer, ähnlich wie es P. Zeeman[5]) bei seinen Versuchen zur Bestimmung des Mitführungskoeffi-

kontraktion beruhen, möglicherweise uns noch unbekannte Zusammenhänge wirksam sein könnten. Nach Courvoisier geben aber die rein elektrodynamischen Versuche das gleiche Ergebnis wie die Gravitationsversuche, was mit den obigen Beobachtungen im Widerspruch ist, wenn man nicht eine prinzipielle Verschiedenheit des Verhaltens statischer Felder und des Lichtes (siehe im folgenden) annimmt.

1) Ann. de l'école normale 2e série 3. 1874.

2) Pogg. Ann. 144. S. 372. 1872.

3) H. A. Lorentz, Elektr. u. opt. Erscheinungen in bewegten Körpern. 1906. Teubner, Leipzig.

4) Es sind: S_1, S_2 die Spiegel, g eine halbdurchlässige Glasplatte, P ein totalreflektierendes Prisma, L die Lichtquelle, F das Fernrohr, R das mit Flüssigkeit gefüllte Rohr, A die Drehungsachse.

5) P. Zeeman, Akad. Amsterdam 23. S. 245. 1914.

zienten verwendet hat, das auf einer sehr exakt gearbeiteten vertikalen Achse drehbar aufgestellt war. In den Weg der Lichtstrahlen war eine 72 cm lange Röhre geschaltet, die mit Schwefelkohlenstoff, bei einigen Versuchen mit Wasser gefüllt war. Als Lichtquelle diente ein mit der ganzen Anordnung drehbares Taschenlämpchen, dessen Licht durch Filter einheitlicher gemacht werden konnte. Besonders wurden bei den Beobachtungen Rotfilter benutzt, die aber keinen Unterschied gegen weißes Licht ergaben.

Die Beobachtungen wurden so vorgenommen, daß stets nach Drehung des ganzen Apparates um jeweils 22,5° die Stellung des zentralen Interferenzstreifens und der beiden benachbarten Streifen durch Einstellung zwischen die Fäden eines Okularmikrometers abgelesen wurde. Es wurden also bei jeder ganzen Umdrehung 16 Ablesungen, jede bestehend aus je 6 Einzelablesungen gemacht.

Die auf dem Jungfraujoch in den letzten Wochen des März beobachteten Schwankungen betrugen im Durchschnitt bloß etwa 0,05 Streifenbreiten, was etwa der Fehlergrenze der Beobachtungen entspricht.

Es ist also auch in großer Höhe kein optischer Effekt erster Ordnung merklich geworden. Seine Größe hätte beispielsweise für CS_2 bei der angegebenen Weglänge und bei einer Geschwindigkeit von 50 km/sec der Erde gegenüber dem Fixsternsystem, wie sie zur Zeit der Beobachtungen herrschte, etwa 5 Streifenbreiten bei Vorhandensein von Dispersionseffekten müssen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen zu danken, die die Durchführung dieser Versuche ermöglicht haben, vor allem Hrn. Ghr. P. Lenard, Hrn. Ghr. H. Hergesell und Hrn. Direktor Liechti, sowie der *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft* für die Gewährung der notwendigen Mittel.

Heidelberg, Radiologisches Institut der Universität, 25. April 1926.

(Eingegangen 1. Mai 1926)

4. *Ergänzung zu B. Baule „Theoretische Behandlung der Erscheinungen in verdünnten Gasen“;* *von Theodor Sexl*

I. Zur Theorie der Radiometerwirkungen

In einer sehr interessanten Arbeit hat B. Baule[1]) von den Erscheinungen in verdünnten Gasen einerseits den Temperatursprung und die Gleitung, andererseits die molekulare Wärmeleitung und die innere Reibung in stark verdünnten Gasen theoretisch in exakter Weise behandelt. Es erübrigt also noch, die Radiometerwirkungen und die Diffusion in hochverdünnten Gasen nach der Bauleschen Methode zu berechnen. In diesem ersten Teil geben wir die exakte Theorie des „absoluten“ Manometers nach der Bauleschen Methode, die Diffusion soll in einem bald nachfolgenden zweiten Teil nachgetragen werden.

A. Hochverdünnte Gase ($\lambda \gg d$)

Zwei einander in der Distanz d gegenüberstehende ebene Platten seien auf den Temperaturen T_1 und T_2 gehalten. Bei dem vorausgesetzten Verdünnungsgrade ist die mittlere freie Weglänge λ des zwischen den Platten befindlichen Gases sehr groß gegenüber der Distanz der beiden Platten, so daß die Zusammenstöße der Moleküle untereinander gegenüber den Zusammenstößen mit den Molekülen der festen Wand vernachlässigt werden können. Nach Baule[2]) hat man sich folgendes Bild von dem Verhalten des Gases zu machen. Von jeder der beiden Platten laufen zur gegenüberliegenden unendlich viele Molekülgruppen mit lauter verschiedenen mittleren Geschwindigkeiten. Die Geschwindigkeitsverteilung jeder einzelnen Gruppe ist eine Maxwellsche. Ein Teil von diesen Molekülen kommt aus dem Innern der ersten Platte, hat also ein der Temperatur

1) B. Baule, Ann. d. Phys. 44. S. 145. 1914.
2) B. Baule, a. a. O. S. 168.

dieser Platte entsprechendes mittleres Geschwindigkeitsquadrat $h_{11} = h_{\mathrm{I}}$. Der Rest hat dagegen nur einen Zusammenstoß mit den Molekülen der ersten Platte erfahren. Ein gewisser Bruchteil dieses Restes hatte vor dem Auffliegen auf die erste Platte ein der zweiten Platte entsprechendes mittleres Geschwindigkeitsquadrat $h_{21} = h_{\mathrm{II}}$, da er aus dem Innern der zweiten Platte kommt usw. Zur Ermöglichung der folgenden Berechnungen muß $h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}} = \frac{8k}{m}(T_1 - T_2)$ klein gegenüber h_{I} und h_{II} sein. Aus den Bauleschen Relationen (1), S. 169 folgt:

$$h_{11}^{1/2} = h_{\mathrm{I}}^{1/2}$$

$$h_{1n}^{1/2} = h_{\mathrm{I}}^{1/2}\left[1 + \frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{h_{\mathrm{I}}} \sum_{2}^{n} i\,(-\alpha)^{i-1}\right]^{1/2}$$

$$= h_{\mathrm{I}}^{1/2}\left[1 + \frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{2h_{\mathrm{I}}} \sum_{2}^{n} i\,(-\alpha)^{i-1}\right]$$

$$h_{21}^{1/2} = h_{\mathrm{II}}^{1/2}$$

$$h_{2n}^{1/2} = h_{\mathrm{II}}^{1/2}\left[1 + \frac{h_{\mathrm{II}} - h_{\mathrm{I}}}{2h_{\mathrm{II}}} \sum_{2}^{n} i\,(-\alpha)^{i-1}\right].$$

Jede einzelne Molekülgruppe hat eine Geschwindigkeitsverteilung

$$F_{i\varkappa} = A_{i\varkappa}\, e^{-B_{i\varkappa}\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}$$

worin

$$A_{i\varkappa} = N_{i\varkappa}\left(\frac{3}{h_{i\varkappa}}\right)^{\frac{n+3}{2}} \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n}}{(m\pi)^{n/2}(2\pi)^{3/2}}$$

$$B_{i\varkappa} = \frac{3}{m h_{i\varkappa}} \quad \text{und} \quad U = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \cdots + \alpha_n p_n^2.$$

Der in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit von der einen Platte auf die andere in senkrechter Richtung übertragene Impuls ist

$$J = \int_{\xi<0} \xi \cdot m\xi \cdot (F_{11} + F_{12} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n$$

$$+ \int_{\xi>0} \xi \cdot m\xi \cdot (F_{21} + F_{22} + \ldots)\, d\xi \ldots dp_n$$

$$= \frac{m}{6}\{(N_{11} h_{11} + N_{12} h_{12} + \ldots) + (N_{21} h_{21} + N_{22} h_{22} + \ldots)\}.$$

Aus der Bedingung, daß das Gas ruht, folgt nach Baule

$$N_{11} h_{11}^{1/2} + N_{12} h_{12}^{1/2} + \ldots = N_{21} h_{21}^{1/2} + N_{22} h_{22}^{1/2} + \ldots$$

Dies liefert mit den Bauleschen Relationen (3'), S. 170 für

$$J = \frac{m}{6}\{(1-\nu)(N_{21} h_{21}^{1/2} + N_{22} h_{22}^{1/2} + \ldots)(h_{11}^{1/2} + \nu h_{12}^{1/2} + \ldots) + (1-\nu)(N_{11} h_{11}^{1/2} + N_{12} h_{12}^{1/2} + \ldots)(h_{21}^{1/2} + \nu h_{22}^{1/2} + \ldots)\}.$$

Nun ist

$$h_{11}^{1/2} + \nu h_{12}^{1/2} + \ldots = h_{\mathrm{I}}^{1/2} \cdot \frac{1}{1-\nu} + \frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{2 h_{\mathrm{I}}^{1/2}} \cdot \frac{1}{1-\nu} \cdot \sum_{1}^{\infty} (-\alpha\nu)^n$$

$$= \frac{1}{1-\nu}\left\{h_{\mathrm{I}}^{1/2} - \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{2 h_{\mathrm{I}}^{1/2}}\right\}$$

und entsprechend

$$h_{21}^{1/2} + \nu h_{22}^{1/2} + \ldots = \frac{1}{1-\nu}\left\{h_{\mathrm{II}}^{1/2} - \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{h_{\mathrm{II}} - h_{\mathrm{I}}}{2 h_{\mathrm{II}}^{1/2}}\right\}.$$

Daraus folgt

$$J = \frac{m}{6}(N_{21} h_{21}^{1/2} + N_{22} h_{22}^{1/2} + \ldots)\left\{h_{\mathrm{I}}^{1/2} + h_{\mathrm{II}}^{1/2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \left(\frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{h_{\mathrm{I}}^{1/2}} - \frac{h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}}}{h_{\mathrm{II}}^{1/2}}\right)\right\}.$$

Da nun angenähert

$$\frac{m}{6}(N_{21} h_{21}^{1/2} + N_{22} h_{22}^{1/2} + \ldots) = \frac{p}{2 h_{\mathrm{II}}^{1/2}}$$

(streng gilt diese Relation, wenn der Akkommodationskoeffizient = 1 ist), so folgt

$$J = \frac{p}{2}\left\{\frac{h_{\mathrm{I}}^{1/2}}{h_{\mathrm{II}}^{1/2}} + 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{(h_{\mathrm{I}} - h_{\mathrm{II}})(h_{\mathrm{I}}^{1/2} - h_{\mathrm{II}}^{1/2})}{h_{\mathrm{I}}^{1/2} \cdot h_{\mathrm{II}}}\right\}.$$

Um schließlich die gesuchte Radiometerwirkung zu erhalten, muß J um den auf der anderen Seite der zweiten Platte ausgeübten Druck p vermindert werden. Es folgt

$$\Re = \frac{p}{2}\left\{\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{(T_1 - T_2)^2}{2 T_1 T_2}\right\}$$

oder da bei unseren Annahmen

$$\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} - 1 = \frac{T_1 - T_2}{2 T_2}$$

gesetzt werden kann,

$$\Re = \frac{p}{4} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{\alpha\nu}{1+\alpha\nu} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1} \right\}$$

Für $\alpha\nu = 0$, d. h. wenn der Akkommodationskoeffizient $1 - \alpha\nu = 1$ ist, geht die Formel in die bekannte Knudsensche Formel für das „absolute" Manometer über. Es sei noch bemerkt, daß bereits Smoluchowski[1]), vom Knudsenschen Mechanismus ausgehend, eine Korrektur der Knudsenschen Formel für $1 - \alpha\nu \neq 1$ abgeleitet hat, die der oben angegebenen ähnelt.

B. Hohe Drucke ($\lambda \ll d$)

In einem Gase bestehe längs der Abszissenachse ein lineares Temperaturgefälle $\partial T/\partial x$. Es soll die Kraftwirkung auf eine im Gase senkrecht zur x-Achse befindliche ebene Wand berechnet werden. Nach Baule, a. a. O. S. 157 hat man sich folgendes Bild von dem Verhalten des Gases zu machen. Die Geschwindigkeitsverteilung der auf die feste Wand sich hinbewegenden Moleküle ist:

$$F = A e^{-B\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]} \left\{ 1 + \Phi(\xi, \eta, \zeta, p_1, p_2, \dots p_n) \cdot \frac{1}{h^2} \frac{\partial h}{\partial x} \right\}$$

worin

$$A = N \left(\frac{3}{h}\right)^{\frac{n+3}{2}} \frac{\sqrt{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n}}{(m\pi)^{n/2}(2\pi)^{3/2}}$$

$$B = \frac{3}{m h} \qquad \text{und} \qquad U = \alpha_1 p_1^2 + \alpha_2 p_2^2 + \dots + \alpha_n p_n^2$$

h bedeutet das mittlere Geschwindigkeitsquadrat, $p_1, p_2, \dots, p_n$ die inneren Impulskomponenten und $\Phi(\xi \dots p_n)$ eine in ξ ungerade Funktion der Geschwindigkeiten und der inneren Impulse.

Die Geschwindigkeitsverteilung der von der festen Wand fortfliegenden Moleküle kann in erster Näherung als aus zwei Gruppen bestehend betrachtet werden: 1. die Moleküle, die unendlich oft mit Molekülen der festen Wand zusammengestoßen sind und eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung mit einer der Temperatur T^* der festen Wand entsprechenden mittleren Geschwindigkeit besitzen; 2. die Mole-

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35. S. 1001. 1911.

küle, die einmal mit Molekülen der festen Wand zusammengestoßen sind und nach Baule ebenfalls eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, da ihr letzter Zusammenstoß mit Molekülen erfolgte, die eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Die diesen beiden Gruppen zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen sind:

$$F^* = A^* e^{-B^*\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}$$

und

$$F' = A' e^{-B'\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}.$$

Der in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit in senkrechter Richtung auf die feste Wand übertragene Impuls ist:

$$\begin{aligned} J &= \int_{\xi<0} \xi \cdot m\xi \cdot F\, d\xi \ldots dp_n + \int_{\xi>0} \xi \cdot m\xi \cdot (F^* + F')\, d\xi \ldots dp_n \\ &= \frac{N m h}{6} + \int \Phi\, d\tau + \frac{N^* m h^*}{6} + \frac{N' m h'}{6} \\ &= \frac{m}{6}(Nh + N^* h^* + N' h') + \int \Phi\, d\tau. \end{aligned}$$

Darin bedeutet $\int \Phi\, d\tau$ das Integral über die in ξ ungerade Funktion Φ, die sogleich zu bestimmen sein wird.

Da die Temperatur des Gases in unmittelbarer Nähe der Wand

$$\bar{T} = \frac{m}{3k}\left(\frac{Nh + N^* h^* + N' h'}{N + N^* + N'}\right)$$

folgt für

$$J = \frac{k}{2}\bar{T}(N + N^* + N') + \int \Phi\, d\tau.$$

Bedeutet γ den Temperatursprungskoeffizienten, so ist $\bar{T} = T^* - \gamma \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$ und daher

$$J = \frac{k}{2}(N + N^* + N')T^* - \gamma \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \frac{k}{2}(N + N^* + N') + \int \Phi\, d\tau.$$

Setzt man für γ seinen Wert[1]) ein:

$$\gamma = \frac{1}{p} \frac{\sqrt{2\pi}}{n+4} \sqrt{\frac{MT}{R}} \frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu} \cdot \varkappa$$

so folgt schließlich

1) B. Baule, a. a. O. S. 161.

$$J = \frac{(N+N^*+N')\,m\,h^*}{6} - \frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{1}{n+4}\sqrt{\frac{M}{RT}}\cdot\varkappa\frac{\partial T}{\partial x} + \int\Phi\,d\tau\,.$$

Die Radiometerwirkung ist also gegeben durch (denn auf der anderen Seite der beweglichen Platte herrscht im Gase die Temperatur T^*)

$$\Re = -\frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{1}{n+4}\cdot\sqrt{\frac{M}{RT}}\cdot\varkappa\frac{\partial T}{\partial x} + \int\Phi\,d\tau\,.$$

Es erübrigt also noch die Bestimmung der Funktion Φ. Die Geschwindigkeitsverteilung in einem Gase mit linearem Temperaturgefälle wurde von L. Boltzmann[1]) für einatomige Gase berechnet. Im Anhange geben wir die Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung für beliebiges n (Zahl der inneren Freiheitsgrade) nach der Methode von P. S. Epstein.[2]) Hier sei gleich das Resultat mitgeteilt. Die von Baule mit Φ bezeichnete, in ξ ungerade Funktion lautet:

$$\Phi(\xi\,\eta\,\zeta p_1\cdots p_n) = \xi\cdot\frac{3\varkappa}{kN} - \frac{18\varkappa}{k\,h\,N\,m\,(n+5)}\cdot\xi\cdot\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right].$$

(Zur Impulsberechnung der auffallenden Moleküle geben die Glieder mit $\varkappa$ keinen Beitrag, da im Gase konstanter Druck herrscht, vgl. Anhang.) Das gesuchte Integral ist

$$\int\Phi\,d\tau = \int_{\xi<0}\xi\cdot m\,\xi\cdot A\,e^{-B\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}\cdot\frac{1}{h^2}\frac{\partial h}{\partial x}\cdot\Phi(\xi\ldots p_n)\,d\xi\ldots dp_n = \varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{1}{n+5}\cdot\sqrt{\frac{M}{RT}}\cdot\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,.$$

Setzt man dies in $\Re$ ein, so erhält man schließlich die gesuchte Radiometerwirkung zu:

$$\boxed{\Re = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\sqrt{\frac{M}{RT}}\left(\frac{1+\alpha\nu}{1-\alpha\nu}\cdot\frac{1}{n+4}\cdot\sqrt{\frac{\pi}{2}} - \frac{1}{n+5}\cdot\sqrt{\frac{2}{\pi}}\right)}$$

1) L. Boltzmann, Wiss. Abhandl. Bd. I. S. 366. Leipzig 1909.
2) P. S. Epstein, Phys. Rev. 23. S. 710. 1924.

Für unseren Fall des absoluten Manometers gilt nun bekanntlich[1])

$$\varkappa \frac{\partial T}{\partial x} = \varkappa \frac{T_1 - T_2}{2\gamma + d} \left(\gamma \sim \frac{1}{p};\ \gamma \ldots \text{Temperatursprungskoeffizient}\right)$$

Im Falle hoher Drucke folgt daher Druckunabhängigkeit, bei tieferen Drucken eine Druckabhängigkeit mit γ. Für sehr tiefe Drucke geht $\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}$ in $\frac{h}{2}(T_1 - T_2)$ über $\left(h \sim p;\ h \ldots \text{Übergangsleitfähigkeit};\ \gamma = \frac{\varkappa}{h}\right)$, also $\Re$ in die im Abschnitte A abgeleitete Formel, allerdings mit einem anderen Zahlenkoeffizienten.

Gleichzeitig hat sich aus der Theorie von Baule ergeben, was W. Gerlach und E. Madelung[2]) *auf Grund ihrer Experimente fanden: „... daß der Radiometerausschlag proportional $(W_1 - W_2)$, nicht proportional $(W_1^2 - W_2^2)$ anzusetzen ist."*

Anhang

Nach Epstein muß für die gesuchte Geschwindigkeitsverteilungsfunktion

$$H = \int F \log F \, d\xi \, d\eta \, d\zeta \, dp_1 \ldots dp_n = \text{min.}$$

sein, wobei folgende Nebenbedingungen zu erfüllen sind:

$$(1) \qquad m \int F \, d\omega = \varrho(x),$$

$$(2) \qquad \int \left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right] F \, d\omega = N(x) \frac{f}{2} k T(x),$$

$$(3) \qquad m \int \xi \cdot F \, d\omega = 0,$$

$$(4) \qquad \int \left[\frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U\right] \xi \cdot F \, d\omega = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}.$$

(3) sagt aus, daß bei der Wärmeleitung kein Massentransport stattfindet. Nach Lagrange sind (1) bis (4) mit konstanten Faktoren zu multiplizieren, zu H hinzuzufügen und die Variation der Summe gleich Null zu setzen. Wir multiplizieren

1) Z. B. M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 35. S. 984. 1911.
2) W. Gerlach u. E. Madelung, Ztschr. f. Phys. 21. S. 257. 1924.

der Reihe nach mit $-(\log A + 1)$, B', $-a$ und $-b$ und erhalten:

$$\int \delta F \cdot \left\{ \log F + 1 - (\log A + 1) + B' \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right] - a\,\xi - b\,\xi \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right] \right\} d\omega = 0$$

oder

$$\log F = \log A - B' \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right] + a\,\xi + b\,\xi \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right].$$

Beschränken wir uns auf geringe Abweichungen vom Maxwellschen Gesetze, so kann $B' = B + B''$ gesetzt werden. B'', a und b werden als klein vorausgesetzt, ihre Quadrate und Produkte vernachlässigt. Es folgt:

$$F = A e^{-B\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]} \left\{ 1 + a\,\xi + b\,\xi \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right] - B'' \left[\frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + U \right] \right\}.$$

Die 4 Konstanten A, a, b und B'' sind aus (1) bis (4) zu berechnen. Setzt man

$$A = \frac{N_0 \sqrt{\alpha_1 \cdots \alpha_n}}{\pi^{n/2} (2\pi)^{3/2}} m^{3/2} B^{\frac{n+3}{2}}$$

so erhält man

(1a) $$N(x) = N_0 - N_0 \frac{B'}{B} \frac{n+3}{2},$$

(2a) $$N(x)\,k\,T(x) = \frac{N_0}{B} - N_0 \frac{B''}{B^2} \frac{n+5}{2},$$

(3a) $$a + b \frac{n+5}{2B} = 0,$$

(4a) $$a \cdot \frac{N_0}{2m} \cdot \frac{n+5}{B^2} + b \cdot \frac{N_0}{4m} \cdot \frac{(n+5)(n+7)}{B^3} = -\varkappa \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Nimmt man hinzu, daß der Druck im Gase konstant sein muß, d. h. $p = N(x)\,k\,T(x) = \text{const}$, so folgt aus

$$T(x) = T + \frac{\partial T}{\partial x} \cdot x \text{ die Relation } N(x) = N\left(1 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} x\right).$$

Die Auflösung der Gleichungen (1a) bis (4a) ergibt:

$$N_0 = N\left(1 - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} x \frac{n+5}{2}\right),$$

$$B'' = -\frac{1}{k T^2}\frac{\partial T}{\partial x}x,$$

$$a = \varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\frac{4}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2 = \varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{4}{\varrho}\cdot\left(\frac{3}{2h}\right)^2,$$

$$d = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\frac{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^3}{(n+5)\varrho}\cdot\frac{2}{m} = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{8\left(\frac{3}{2h}\right)^3}{(n+5)\varrho}\cdot\frac{2}{m}.$$

Das gesuchte Verteilungsgesetz lautet also:

$$F = A e^{-B\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]}\left\{1+\alpha x+\beta x\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]\right.$$
$$\left.+a\xi+b\xi\left[\frac{m}{2}(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)+U\right]\right\}$$

worin

$$A = \frac{N\sqrt{\alpha_1\alpha_2\ldots\alpha_n}}{\left(\frac{m}{2}\right)^{n/2}}\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{n+3}{2}},$$

$$B = \frac{2}{mh} = \frac{1}{kT},$$

$$\alpha = -\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{n+5}{2},$$

$$\beta = \frac{1}{kT^2}\frac{\partial T}{\partial x},$$

$$a = \varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{4}{\varrho}\left(\frac{m}{2kT}\right)^2$$

und

$$b = -\varkappa\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^3}{(n+5)\varrho}\cdot\frac{2}{m}$$

bedeutet.

Für $n = 0$ geht F in das von Boltzmann, a. a. O. gefundene Verteilungsgesetz über.

Universität Wien, III. Physikalisches Institut, Ostern 1926.

(Eingegangen 1. Mai 1926.)

5. *Zur Leuchtdauer der Atome, Abklingung bei den Alkalien und im Magnetfeld;* von *E. Rupp*

(Aus dem radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

Die nach der Methode von W. Wien[1]) erhaltenen Werte der Leuchtdauer der Atome können bisher weder aus der Maxwellschen Theorie noch aus der Quantenvorstellung gedeutet werden. Eine theoretische Behandlung wird vielleicht möglich sein, wenn noch mehr Messungen an verschiedenen Atomen durchgeführt sind. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich damit, die etwas abgeänderte Wiensche Methode auf die Messung der Leuchtdauer der Alkalien auszudehnen. Zur Herstellung heller Alkalikanalstrahlen wurde ein besonderes Verfahren ausgebildet, darin bestehend, daß die Alkalisalzanode durch auftreffende Elektronen eines Glühdrahtes erhitzt wurde. Die Photometrierung des abklingenden Kanalstrahls geschah mit der lichtelektrischen Methode. In dieser Weise wurden die Abklingungskonstanten für die Nebenserienlinien des Lithiums und für die Hauptserienlinie 404 μm des Kaliums gemessen.[2])

Ein weiterer Weg, zu einer theoretischen Deutung der beobachteten Leuchtdauer zu kommen, kann darin versucht werden, die Leuchtdauer eines Atoms durch äußere Kräfte zu beeinflussen. Zu diesem Zwecke wurde die Leuchtdauer von H_β nach der Wienschen Methode mit und ohne äußeres Magnetfeld ermittelt. Es zeigte sich, daß ein Magnetfeld von 12000 Gauss keinen merklichen Einfluß auf die Abklingungskonstante von H_β hat.

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919.

2) Die Versuche wurden in ihrer weiteren Ausführung unterbrochen, als mir durch Hrn. Geheimrat Lenard bekannt wurde, daß im Münchener Physikalischen Institut derartige Messungen kurz vor dem Abschluß ständen. (Inzwischen erschienen: H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. 79. S. 465. 1926.)

a) Die Abklingungskonstanten der Alkalien

Untersuchungsmethode

Um einen möglichst hellen Anodenstrahl zu erzielen, wurde an der Kathode der früher verwendeten Röhre[1]) mit Salzanode nach Gehrcke und Reichenheim ein Glühdraht aus Wolfram der Anode unmittelbar gegenüber angebracht, der die Salzanode mit Elektronen zu beschießen gestattet. Die aufprallenden Elektronen erhitzen das Alkalisalz an seiner Oberfläche und führen eine ziemlich gleichmäßige, kräftige Verdampfung des Salzes herbei. Man hat bei dieser Erzeugungsweise noch den Vorteil höheres Vakuum im Erzeugungsraum aufrechterhalten zu können, das die Anwendung höherer Spannungen an der Röhre erlaubt und man erhält so Alkalikanalstrahlen höherer Geschwindigkeit als nach der gewöhnlichen Anodenstrahlmethode.

Infolge der erheblichen Erwärmung der Salzanode verdampft das Alkalisalz ziemlich rasch, was bei den langen Zeiten, die eine photographische Strahlaufnahme erforderte, zu starken Intensitätsänderungen des Strahles führen würde. Die Helligkeit dieser Alkalikanalstrahlen ist jedoch so beträchtlich, daß die lichtelektrische Methode der Photometrierung zur Anwendung gebracht werden kann. Das Spektrum des abklingenden Kanalstrahls wurde mit der spaltlosen Spektrographenanordnung auf die als verschiebbare Blende ausgebildete Bildebene geworfen. Linsen und Prisma waren die schon früher benutzten.[2]) Die Blende gestattete die einzelnen Spektrallinien, deren Helligkeit gemessen werden sollte, auszusondern. Um die Helligkeitsabnahme längs der so ausgeblendeten Linien messen zu können, war unmittelbar hinter der Blende ein Spalt von 1,7 mm Weite angebracht, der parallel zum Blendenschlitz mittels einer guten Schraubspindel verschoben werden konnte. Auf diese Weise konnte das Licht einer abklingenden Spektrallinie aus verschiedenen Abständen vom Kanalende in die lichtelektrische Zelle geworfen werden. Diese war eine sehr hochempfindliche Kaliumzelle von Elster und Geitel, die sich aus der Zahl der zur

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 4. 1923.
2) a. a. O., S. 6.

Verfügung stehenden Zellen als die empfindlichste erwies. Die Messung des lichtelektrischen Stromes (100 Volt Anodenspannung) erfolgte mittels Wulfschen Einfadenelektrometers meist nach 2 Minuten Aufladezeit.

Der Kanalspalt zum Beobachtungsraum hatte die Dimension $3 \times 0{,}3$ mm bei 1 mm Tiefe. Der Beobachtungsraum wurde bei Kühlung mit flüssiger Luft mit einer Gaedeschen Stahlpumpe evakuiert. Die von einer Wommelsdorfschen Influenzmaschine gelieferte Hochspannung betrug 4800 Volt. Untersucht wurden die Nebenserien des Lithiums

460 mμ I. Ns. $n = 5$
418 „ I. „ $n = 6$
427 „ II. „ $n = 5$

und die Hauptserienlinie des Kaliums 404 mμ.

Ferner von den bei Anodenstrahlen stets auftretenden Wasserstofflinien die Linie H_β die gleichzeitig eine Kontrolle für die Meßgenauigkeit der lichtelektrischen Photometrierung gab, da ihre Abklingungskonstante genügend sicher durch die Wienschen Messungen bekannt ist.

Ergebnisse

In der Tab. 1 und in Fig. 1 sind die Meßergebnisse der untersuchten Spektrallinien während des Abklingleuchtens niedergelegt. l bedeutet den Abstand der Mitte des Spaltes, der längs der die Spektrallinie ausblendenden Blende verschoben wurde, gemessen in Millimeter vom Austritt des Kanalstrahls aus dem Kanalspalt. Die bei dieser Spaltstellung erhaltenen Elektrometerausschläge in Skt/min sind für die einzelnen untersuchten Linien in den folgenden Vertikalreihen der Tabelle zusammengestellt. Diese der Lichtintensität pro-

Tabelle 1

l mm	H_β Skt/min	K 404	Li 460	Li 413	Li 427
1	48,2	22,2	12,5	8,2	12,8
3	36,0	15,0	10,8	7,1	10,9
5	27,4	10,0	9,4	6,2	9,9
7	20,6	6,8	8,1	5,5	8,4
9	15,2	4,5	7,1	—	7,4

portionalen Ausschläge sind auch in Fig. 1 eingetragen. Die ausgezogenen Kurven von Fig. 1 geben also den Intensitätsabfall der untersuchten abklingenden Spektrallinien an als Funktion der Entfernung l vom Kanalende.

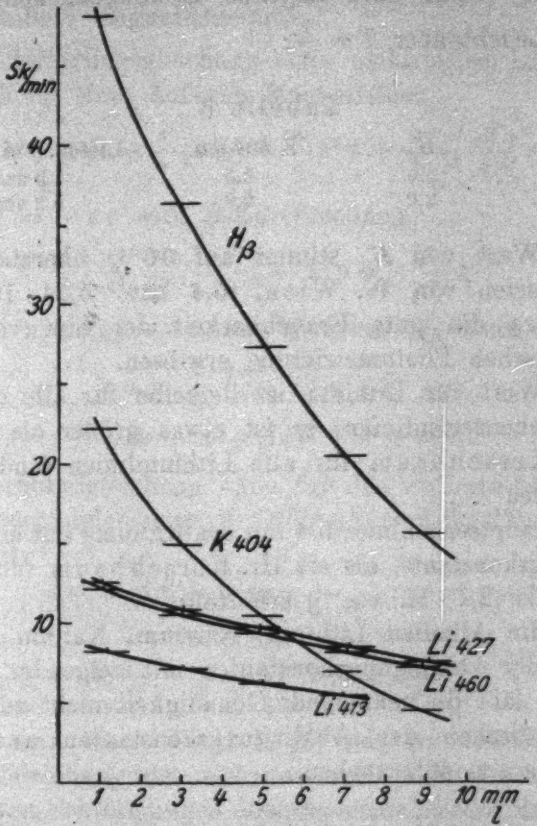


Fig. 1

Unter der Annahme, daß die Abklingung nach einer e-Funktion der Form $J = J_0 e^{-\frac{\alpha}{v} l}$ stattfindet, kann aus diesen Kurven bei bekannter Strahlgeschwindigkeit v die Abklingungskonstante α gefunden werden.

Die Geschwindigkeit der abklingenden Kanalstrahlatome wurde mittels eines großen Steinheilschen 3-Prismenspektrographen aus der Dopplerverschiebung ermittelt. Es wurde bei der benutzten Spannung von 4800 Volt eine mittlere Geschwindigkeit v gefunden

Tabelle 2

für	H_β	K 404 mμ	Li 460 u. 428 mμ
$v \cdot 10^{-7}$ cm/sec	3,5	1,8	2,8

Daraus erhält man folgende Abklingungskonstanten α, bzw. die Leuchtdauer $T = \frac{1}{\alpha}$:

Tabelle 3

λ	H_β	K 404 mμ	Li 460, 427, 413 mμ
$\alpha \cdot 10^{-7}$	5,0	3,5	1,9 sec^{-1}
$T \cdot 10^{8}$	2,0	2,9	5,2 sec

Der Wert von H_β stimmt auf 10% überein mit den besten Werten von W. Wien, 5,4 bzw. $5{,}54 \cdot 10^7$ sec^{-1}.[1] Damit wäre die gute Brauchbarkeit der hier verwendeten lichtelektrischen Photometrierung erwiesen.

Der Wert für Lithium ist derselbe für alle drei untersuchten Nebenserienlinien; er ist etwas größer als der Wert, den Hr. Kerschbaum für alle Lithiumlinien fand, nämlich $1{,}54 \cdot 10^7$ sec^{-1}.

Die Hauptserienlinie 404 mμ des Kaliums hat eine größere Abklingungskonstante, als sie Hr. Kerschbaum für die gelbe Natriumlinie ($2{,}7 \cdot 10^7$ sec^{-1}) ermittelte.

Für die Alkalien Lithium, Natrium, Kalium steigt also der Wert der Abklingungskonstanten mit steigender Ordnungszahl, doch läßt die mangelnde Genauigkeit nicht zu, eine Beziehung zwischen der Abklingungskonstanten und anderen Atomkonstanten aufzusuchen.

b) Die Frage nach der Abhängigkeit der Abklingungskonstanten von einem äußeren Magnetfeld

Die Maxwellsche Theorie gestattet die Berechnung des Einflusses eines äußeren Magnetfeldes auf die Dämpfung eines als elektrischen Dipol im Atom schwingenden Elektrons in ähnlicher Weise durchzuführen wie die Berechnung des Zeemaneffekts. Es sei bezeichnet:

$\mathfrak{p}$ = Moment des elektrischen Dipols
$\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit des Elektrons

1) Vgl. die Zusammenstellung bei H. Kerschbaum, a. a. O., S. 488.

k = Kreisfrequenz des Dipols

$\eta = \frac{e}{mc}$ elt. magn.

$\mathfrak{K}$ = Dämpfungskraft $= \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d^2\mathfrak{v}}{dt^2}$

$\mathfrak{H}$ = äußere Magnetfeldstärke.

Die Schwingungsgleichung eines elektrischen Dipols lautet unter Wirkung eines äußeren Magnetfeldes

$$m\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{m}{e}k^2\mathfrak{p} + \mathfrak{K} - \frac{e}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}] = \frac{m}{e}k^2\mathfrak{p} + \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d^2\mathfrak{v}}{dt^2} - \frac{e}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}].^{1})$$

Da $\frac{d\mathfrak{p}}{dt} = -e\mathfrak{v}$ wird diese Gleichung

$$\frac{2}{3}\cdot\frac{\eta e}{c^2}\frac{d^3\mathfrak{p}}{dt^3} - \frac{d^2\mathfrak{p}}{dt^2} - k^2\mathfrak{p} = \eta\left[\frac{d\mathfrak{p}}{dt}\mathfrak{H}\right]. \tag{1}$$

Es sei $\mathfrak{p}_x + i\mathfrak{p}_y = w$, dann wird aus (1), wenn $\dot{w} = \frac{dw}{dt}$

$$\alpha = \frac{2}{3}\frac{\eta e}{c^2}; \quad \beta = \eta\mathfrak{H}$$

$$-\alpha\dddot{w} + \ddot{w} + \beta i\dot{w} + k^2 w = 0. \tag{2}$$

Diese Differentialgleichung kann für den vorliegenden Fall auf eine Differentialgleichung 2. Ordnung zurückgeführt werden, nämlich auf

$$Aw + B\dot{w} + \ddot{w} = \varphi \qquad \varphi = \varphi(t), \tag{3}$$

wenn

$$A = \frac{k^2}{1+\alpha B}; \quad B = \frac{\alpha k^2 + \beta i}{1 - \alpha\beta i}; \quad \varphi = e^{\frac{1+\alpha B}{\alpha}t}.$$

Setzt man diese Werte in (3) ein, so wird dadurch die Differentialgleichung des elektrischen Dipols (1) auf eine den mechanischen Schwingungen entsprechende Differentialgleichung zurückgeführt. Das komplexe Dekrement dieser Differentialgleichung ist

$$\Delta = \frac{\gamma}{2}B \qquad (\gamma = \text{Schwingungsdauer}).$$

Daraus findet sich die Abklingungskonstante für einen während der Zeit t leuchtenden Dipol der Schwingungszahl ν zu

$$\gamma \sim \frac{8\pi^2}{3}\frac{\eta e}{c^2}(\nu^2 - \eta^2\mathfrak{H}^2).$$

---

1) Diese Gleichung ohne Untersuchung des Einflusses eines magnetischen Feldes rührt von M. Planck (Ann. d. Phys. u. Chem. 60. S. 577. 1897) und M. Abraham (Theorie der Elt. Bd. II. S. 65. 1920) her.

Diese Abklingungskonstante geht in die bekannte Form

$$\alpha = \frac{8\pi^3}{3}\frac{\eta e}{c\lambda^3}$$

über, wenn die äußere Magnetfeldstärke Null wird.

Für $\mathfrak{H} = 10000$ Gauss erhält man

$$\frac{\alpha - \gamma}{\alpha} \sim 10^{-7}$$

für $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ cm, also eine sehr kleine Änderung. Bei Gültigkeit der Maxwellschen Theorie wird daher der experimentell bestimmbare Wert der Abklingungskonstanten von einem äußeren Magnetfeld nicht meßbar beeinflußt sein. Für eine meßbare Abhängigkeit der Abklingungskonstanten von einem äußeren Magnetfeld müßte daher eine andere Erklärung gesucht werden.

Um zu prüfen, ob eine solche Abhängigkeit vorhanden ist, wurde die Abklingungskonstante der Linie H_β des Wasserstoffs mit und ohne Magnetfeld in der gewöhnlichen Wienschen Methode gemessen. Es wurde dieselbe Entladungsröhre verwendet wie oben nach Entfernung der Salzanode und des Glühdrahtes. Die Röhrenachse lief senkrecht von oben nach unten. Die Spannung an der Röhre betrug 5000 Volt, die Strahlgeschwindigkeit wurde nicht besonders bestimmt, sondern nur auf Konstanz der Röhrenspannung geachtet. Der Beobachtungsraum befand sich im Feld eines großen Weißschen Elektromagneten. Die Polschuhe hatten die Form eines Kegelstumpfes mit einem Durchmesser der Vorderflächen von 40 mm, der Polabstand war 31 mm. Die verwendete Feldstärke, mit Wismutspirale gemessen, betrug 12000 Gauss. Durch einen Eisenschirm wurde der Entladungsraum von den magnetischen Kraftlinien geschützt. Der abklingende Kanalstrahl verlief also in einem ziemlich homogenen Magnetfeld, dessen Kraftlinien senkrecht zur Strahlrichtung standen. Der Intensitätsabfall des abklingenden Kanalstrahls wurde senkrecht zur Feldrichtung und zur Strahlrichtung mittels eines lichtstarken Steinheilschen Spektrographen auf der photographischen Platte abgebildet. Die in gleichen Belichtungszeiten erhaltenen Aufnahmen mit und ohne Magnetfeld wurden mittels lichtelektrischer Photometrierung ausgemessen. Dabei erhält

man die folgenden relativen Schwärzungswerte (Tab. 4), wenn die Schwärzung in 1 mm vom Kanalspalt mit 100 bezeichnet wird. 1 ist der Abstand von Kanalspalt in Millimeter, s_0 = Schwärzung ohne, s_m = Schwärzung mit Magnetfeld. a = mittlere Abweichung der Schwärzung im Magnetfeld gegenüber der ohne Magnetfeld in Prozent.

Tabelle 4.

l	s_0	s_m	a %
1	100	100	—
2	84	86	+ 2,4
3	74	73	− 1,3
4	52	54	+ 3,8
5	37	36	− 2,7
6	25	27	+ 8,0
7	20	21	+ 5,0
8	19	17	−10

Die letzte Spalte der Tab. 4 zeigt: Die mittleren Fehler der Schwärzungen sind regellos zerstreut und liegen durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Sie sind um so größer, je schwächer der Kanalstrahl wird. Bei Annahme halber Gewichte für die letzten drei Werte beträgt der mittlere Fehler der ganzen Meßreihe $\varepsilon = \pm \sqrt{\frac{\Sigma a_n^2}{n-1}} = 3$ (n = Anzahl der Beobachtungen). Da Schwärzung und Abklingungskonstante beide als Exponenten einer e-Funktion vorkommen, kann man daraus schließen:

Die Abklingungskonstante der Wasserstofflinie H_β in einem Magnetfeld von 12000 Gauss ist jedenfalls um weniger als 3 % von der Abklingungskonstanten ohne Magnetfeld verschieden. Ob überhaupt eine Änderung der Abklingungskonstanten in einem äußeren Magnetfeld auftritt, kann bei der derzeitigen Meßgenauigkeit der Methoden zu ihrer Bestimmung nicht entschieden werden.

Zusammenfassung

Es werden helle Alkalikanalstrahlen erzeugt durch Beschießen einer Salzanode mit Elektronen eines Glühdrahtes.

Die abklingenden Spektrallinien der Nebenserien des Lithiums und der Hauptserienlinie 404 des Kaliums werden lichtelektrisch ausphotometriert und bei bekannter Geschwindigkeit der emittierenden Atome die Abklingungskonstante α bzw. die Leuchtdauer T ermittelt (Tab. 3).

Ein äußeres Magnetfeld von 12000 Gauss, senkrecht zum Kanalstrahl, hat keinen merklichen Einfluß auf die Abklingungskonstante von H_β.

Die benutzte Wommelsdorfsche Maschine ist dem Institut von der Helmholtz-Gesellschaft, der große Magnet von der Notgemeinschaft D. Wiss. zur Verfügung gestellt worden, wofür auch hier besonderer Dank ausgesprochen sei.

Hrn. Geheimrat Lenard sage ich für freundliche Ratschläge besten Dank.

Heidelberg, Mai 1926.

(Eingegangen 15. Mai 1926)

---

6. *Berichtigung zu der Abhandlung: „Theorie der Dauerströme in Supraleitern"; von Erich Kretschmann*

(Ann. d. Phys. 80. S. 109ff. 1926)

Auf S. 111, 3. Abschnitt, 4. Zeile lies:

$100\ \mathcal{F}/\mathrm{cm}$ statt $100 \sim \mathrm{cm}$.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926 № 14

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Über die Gasströmung in Röhren und den Luftwiderstand von Kugeln;* von *Adolf Knodel*

(Gekürzte Dissertation, der Heidelberger Naturw.-Math. Fak. vorgelegt am 9. Februar 1926)

(Hierzu Tafel IX und X)

Einleitung

1. Luftwiderstand von Kugeln

Für den Widerstand von Kugeln liefert die Hydrodynamik die Gleichung

$$W = 6\pi\eta r v$$

wo W der Widerstand, r der Kugelradius, v die Geschwindigkeit und η die innere Reibung der Flüssigkeit ist.

Die Gültigkeit dieser Gleichung ist ihrer Herleitung gemäß sowohl nach der Seite kleiner als nach der Seite großer Kugelradien begrenzt. Denn die hydrodynamische Betrachtung muß das Medium als vollkommen homogen und dementsprechend eine Kugelgröße voraussetzen, welche groß gegenüber der freien Weglänge L der Mediumsmoleküle ist, sodaß die Bedingung $r \gg L$ erfüllt sein muß. Andererseits ist der Kugelradius, der relativ kleine Geschwindigkeiten voraussetzenden Herleitung der obigen Gleichung entsprechend, an die Bedingung $r \ll \frac{\eta}{v \cdot \delta}$ [1]) geknüpft, wo δ die Dichte des Gases darstellt.

Eine erweiterte Gültigkeit nach kleineren Radien hin erhält die Gleichung durch die Hinzufügung[2]) des Faktors

$$\left(1 + A\frac{L}{r}\right)^{-1}$$

in der Form

$$W = 6\pi\eta r v\left(1 + A\frac{L}{r}\right)^{-1}$$

wo A den Wert 0,874 hat.

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **26**. S. 365. 1893.

2) Cunningham, Proc. Roy. Soc. **83**. S. 357. 1910.

Aber auch diese Formel setzt voraus, daß der Kugelradius einen gewissen, bei Gasen jetzt allerdings erheblich kleineren, unteren Grenzwert nicht unterschreitet, welcher der Ungleichung $r \geqslant \lambda$[1]) entspricht, wenn λ der mittlere Molekülabstand des Mediums ist.

Das exakte Widerstandsgesetz für kleinste Kugeln ($r \leqq L$) kann nur durch rein gaskinetische Betrachtungen erhalten werden. Es ergibt sich auf diesem Wege nach Hrn. Lenards[1]) Herleitung zu

$$W = \delta (a + r)^2 \pi \omega v \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{\mu + (1 - \mu)\frac{4}{\pi}} \cdot \frac{3 + \mu}{8}$$

Hierin bedeutet:

a den Radius der Gasmoleküle,
ω die mittlere ungeordnete Geschwindigkeit der Gasmoleküle,
μ das Verhältnis $M_t/(M_t + M)$,
M die Masse eines Gasmoleküls,
M_t die Masse der Kugel.

Für große, aus dem Gültigkeitsbereich aller vorstehenden Formeln völlig herausfallende Kugeldimensionen bzw. Geschwindigkeiten ist schon seit Newton[2]) bekannt und seither in einer Reihe entsprechender Untersuchungen[3]) bestätigt worden, daß hier der Widerstand im wesentlichen auf die Überwindung der Trägheit des Mediums zurückzuführen und daher durch den Ausdruck

$$W = b \, \delta \, r^2 \, v^2$$

in Annäherung an die Erfahrung darstellbar ist.

Gegenüber diesen Feststellungen ist die Untersuchung des

---

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60.** S. 329. 1919; **61.** S. 665. 1920.

2) J. Newton, Phil. nat. princ. math. 2. Sect. 2 u. 7. 1710.

3) Rotationsversuche: Borda, Mém. d. l'acad. des sciences 1763. Versuche mit Kanonenkugeln: Hutton, Trans. Roy. Soc. Edinb. **2.** 1787; Lombard, Gehlers Wörterbuch d. Physik **10b.** S. 1734. 1842. Fallversuche: P. Lenard, Wied. Ann. **30.** S. 228. 1887; H. S. Allen, Phil. Mag. **50.** S. 323, 519. 1900; E. H. Hall, Contr. fr. Jefferson, Phys. Labor. **7.** 1909; G. A. Shakespear, Phil. Mag. **28.** 1914. Pendelversuche: A. Frank, Ann. d. Phys. **16.** S. 464. 1905. Versuche mit künstlichem Gasstrom: G. Eifel, Compt. rend. **155.** S. 1597. 1912; L. Prandtl, Göttinger Nachr. S. 177. 1914.

Zwischengebietes mittlerer Kugelgrößen bzw. Geschwindigkeiten von besonderer Bedeutung, da sie entscheiden kann, in welcher Weise der Übergang der Aussagen beider extremen Gesetze ineinander erfolgt. Die Erfahrung zeigt, daß hier tatsächlich ein kontinuierlicher Übergang der beiden Gesetzmäßigkeiten ineinander vorhanden ist, und daß dementsprechend für alle beliebigen Kugelradien über $r \gg L$ bzw. Geschwindigkeiten — von den für die Ballistik wichtigen Fällen höchster, über derjenigen des Schalls liegenden Geschwindigkeiten vielleicht abgesehen — der Widerstand durch die Zusammenfassung

$$W = k\,\eta\,r\,v + b\,\delta\,r^2\,v^2$$

darstellbar ist, die ohne weiteres bei sehr kleinen bzw. sehr großen Kugeln oder Geschwindigkeiten praktisch in die einzelnen entsprechenden Summanden übergeht.

Erste zuverlässige Anhaltspunkte in dieser Hinsicht haben die Untersuchungen von Hrn. A. Becker[1]) an Kugeln von 0,17—0,39 cm Radius bei Gasgeschwindigkeiten bis etwa 40 cm/sec erbracht. Durch direkte Messung des Widerstandes dieser Kugeln in durch Röhren strömendem Gas fand sich zum erstenmal, daß dieser im hier vorhandenen Zwischengebiet in keiner Weise weder durch den ersten noch durch den zweiten Summanden der zusammengesetzten Formel darstellbar ist, während diese den Beobachtungen mit guter Genauigkeit entspricht, wenn b gleich 1 und k als eine von r unabhängige, aber mit wachsendem v sich einem oberen Grenzwert nähernde Funktion von v gesetzt wird.

Die Fortführung dieser Untersuchung unter verfeinerter Berücksichtigung des durch die Kugelaufhängung verursachten Fadeneinflusses durch Hrn. S. Nehru[2]) hat das genannte Ergebnis bestätigt und auch als für Zylinder zutreffend erwiesen.

Später konnte Hr. W. Becker[3]) durch besonders genaue photographische Aufnahmen der Fallbewegung größerer Kugeln in ruhender Luft ($r = 5$ bis 12 cm, v bis 40 m/sec) zeigen, daß die obige Formel auch in diesem Falle ein zutreffender Ausdruck der Wirklichkeit ist, und daß demnach also die Mit-

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 863. 1907.
2) S. S. Nehru, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1911.
3) W. Becker, Inaug.-Diss. Berlin 1913.

wirkung des Reibungsgliedes auch noch dort sich bemerkbar macht, wo die älteren, als weniger genau anzusehenden Untersuchungen mit dem quadratischen Glied allein glaubten auskommen zu können.

Wenn sich sonach die Summenformel als geeigneter empirischer Ausdruck der Widerstandsverhältnisse von Kugeln im weitesten Bereich ihrer Größe und Geschwindigkeit erweist, so schien aber die bisherige Festlegung der in die Formel eingehenden Zahlenfaktoren k und b, insbesondere des Gangs von k mit v, noch nicht den bei der umfassenden Bedeutung derselben wünschenswerten und nur durch exakteste Messung erreichbaren Grad von Genauigkeit erreicht zu haben.

Die vorliegende, an die Beobachtungen der Herren A. Becker und S. Nehru sich anschließende Arbeit sucht diese Lücke auszufüllen, indem sie besonderen Wert darauf legt, die in den genannten Untersuchungen nur indirekt ermittelten Gasgeschwindigkeiten durch direkte und kritisch geprüfte Messung festzulegen und das Auftreten der eigenartigen Geschwindigkeitsfunktion k physikalisch verständlich zu machen.

2. Wirbelfreie Strömung von Flüssigkeiten in Röhren.

Da die benutzte Methode der Widerstandsmessung auf der Beobachtung der Kraftwirkung des durch Röhren strömenden Gases auf eingehängte kleine Kugeln beruht, so war es nötig, die Gesetze der Gasströmung in weiteren Röhren noch besonders experimentell zu untersuchen, um so mehr, als die bisherige bezügliche Kenntnis noch nicht als zweifelsfrei gesichert gelten kann.

Die quantitativen Untersuchungen über Flüssigkeitsströmung in Röhren gehen auf Poiseuille[1]) zurück, der zuerst experimentell nachwies, daß die in der Zeiteinheit durch eine Kapillare vom Radius R mit kleinen Geschwindigkeiten strömende Flüssigkeitsmenge Q bei einem Überdruck Δp längs der Strecke l gegeben ist durch die Gleichung

$$Q = \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4}{8 \cdot \eta \cdot l}$$

und die gleiche Beziehung ist auch hydrodynamisch herleitbar

1) J. L. M. Poiseuille, Pogg. Ann. 58. S. 424. 1843.

für alle Fälle, in denen streng achsenparallele (wirbelfreie) Strömung vorhanden ist und das Gas an der Rohrwand ruht.

Die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes, welche gleichzeitig auf eine Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt nach einer quadratischen Parabel hinweist, ist bei allen Beobachtungen der Strömung inkompressibler Flüssigkeiten durch enge Röhren bestätigt worden, und es beschreibt auch die Strömung von Gasen in solchen Röhren, wenn unter Q das Gasvolumen unter dem Mittelwert der an den Rohrenden herrschenden Drucke verstanden ist.[1])

Beim Übergang zu weiteren Röhren hat zuerst Hr. A. Becker[2]) für die Gasströmung einen allmählichen Übergang der Geschwindigkeitsverteilung von der quadratischen zur kubischen Parabel und damit ein Ungültigwerden der Aussagen des Poiseuilleschen Gesetzes für Geschwindigkeiten nachgewiesen, bei denen ein Anzeichen für eine Störung der achsenparallelen Strömung und das Auftreten von Wirbeln noch nicht zu erkennen ist. Dies ist dann von Hrn. Nehru[3]) durch größere Variation der Rohrweite bestätigt worden.

Demgegenüber glauben die Herren Kohlrausch[4]) und Schmid[5]) aus ihren Messungen mit Luft auch noch an weiteren Röhren (bis $R = 1{,}8$ cm) annähernd quadratisch parabolische Geschwindigkeitsverteilung und damit die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes schließen zu dürfen.

Die gegenwärtige Fortführung dieser Untersuchungen sucht die tatsächlichen Gesetze der Gasströmung in Röhren und deren Abhängigkeit von der Rohrweite zur Sicherstellung der Ergebnisse auf möglichst verschiedenen, unabhängigen Wegen zu ermitteln. Es kommen hierfür in Betracht:

1. Direkte Geschwindigkeitsmessung über den Rohrquerschnitt. Hierzu werden drei verschiedene Methoden benutzt — Einfadenmethode, Wellenmethode, dynamische Druckmessung.

---

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **127**. S. 253. 1866.
2) A. Becker, a. a. O.
3) S. S. Nehru, a. a. O.
4) K. W. F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. **44**. S. 297. 1914.
5) R. Schmid, Wien. Ber. **124**. IIa. S. 1143. 1915.

2. Vergleich der direkt gemessenen mit der aus dem Durchflußvolumen und der Verteilung über den Querschnitt berechenbaren Achsengeschwindigkeit.
3. Ermittelung des Zusammenhanges zwischen Druck und Durchflußvolumen.

Die obengenannte Feststellung der Herren A. Becker und S. Nehru wird hiermit voll bestätigt und damit eine gesicherte Grundlage für die Auswertung der Widerstandsmessungen gewonnen. Für die abweichenden Ergebnisse der Herren Kohlrausch und Schmid wird eine wahrscheinliche Ursache angegeben.

3. Übergang zur turbulenten Strömung

Im Jahre 1883 zeigte Reynolds[1]), daß die notwendige Voraussetzung für die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes (achsenparallele, sogenannte „laminare" Strömung) und damit diese Gültigkeit selbst an ein bestimmtes scharf begrenztes v-Gebiet geknüpft ist, in dem bei einer bestimmten oberen, sogenannten „kritischen Geschwindigkeit" v_k (gemessen als mittlere Geschwindigkeit $Q/R^2\pi$) plötzlich deutliche Wirbelbildung auftritt. Für die Abhängigkeit dieser kritischen Geschwindigkeit von der Rohrweite findet er die Beziehung

$$v_k = \frac{K_T \cdot \eta}{R \cdot \delta}$$

worin K_T einen festen Zahlenfaktor, die sogenannte „kritische Reynoldssche Zahl" darstellt. Die Gültigkeit dieses Reynoldsschen Kriteriums für das Auftreten der Wirbel ist durch eine Reihe von Untersuchungen für inkompressible Flüssigkeiten bestätigt worden.[2]) Bei kompressiblen Flüssigkeiten — Gasen — dagegen findet sich der für Flüssigkeiten festgestellte

1) O. Reynolds, Phil. Trans. Roy. Soc. 174. S. 935. 1883.

2) Saph u. Schoder, Trans. of the Americ. Soc. of Civ. Eng. 51. S. 253. 1903; H. T. Barnes u. E. G. Coker, Proc. of Roy. Soc. 74. S. 341. 1905; V. W. Ekman, Ark. f. Math. Astr. ock Fysik (2) 6. Nr. 13. S. 1. 1910; E. Schnetzler, Phys. Zeitschr. 11. S. 1002. 1910; W. Sorkau, Phys. Zeitschr. 12. 1911; 13. 1912; 14. 1913; 15. 1914; 16. 1915; C. Camichel, Compt. rend. 178. S. 630. 1921; T. E. Stanton, J. R. Pannell, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) 214. S. 199. 1914; L. Schiller, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. 1. S. 436. 1921; Cl. Schäfer u. G. Heisen, Zeitschr. f. Phys. 12. S. 165. 1923.

Wert der kritischen Reynoldsschen Zahl nur in engen Röhren[1]) wieder, während nach den Beobachtungen der Herren Fry und Tyndall[2]) und Schmid[3]) für weitere Röhren kleinere K_T-Werte sich ergeben, wie es auch der Feststellung einer allmählichen Abnahme des K_T-Wertes beim Übergang von engeren zu weiteren Röhren durch Hrn. Nehru[4]) entspricht.

Die zum Zwecke weiterer Untersuchung der hier vorliegenden Verhältnisse erfolgte Ausdehnung der Beobachtungen der gegenwärtigen Arbeit auf das Wirbelgebiet zeigt, im Sinne der Angaben von Hrn. Nehru, eine tatsächliche Abnahme des K_T-Wertes bei Röhren über etwa $R = 0{,}5$ cm von ursprünglich 1150 bis auf etwa 450 herab, welch letzterer Wert vom Rohrradius wieder unabhängig zu sein scheint, so daß dort wieder mit dem Reynoldsschen Kriterium — aber mit kleinerer Konstanten — gerechnet werden kann.

Herstellung und Messung der Gasströmung

Zur Untersuchung der Gasströmung in Röhren kam ausschließlich Luft zur Benutzung. Diese wurde der Druckluftleitung des Instituts entnommen und nach Filtrierung in einem großen, mit Reduzierventil versehenem Metallgasometer A (Fig. 1) gesammelt, in dem die von der Maschine herrührenden Druckschwankungen ausgeglichen wurden. Von hier trat die Luft, nachdem sie das Wattefilter W_2, zwei mit $CaCl_2$ gefüllte Trockentürme T_1 und T_2 und ein weiteres Wattefilter W_3 durchströmt hatte, um von Staub und Wasserdampf befreit zu werden, in das Meßinstrument R zur Bestimmung der Durchflußmenge ein. Darauf gelangte der Luftstrom nach Passieren des Wattefilters W_4 in ein größeres, zylindrisches Blechgefäß B, in das drei engmaschige Drahtnetze N_1, N_2 und N_3 eingebaut waren, die zusammen mit einem losen Wattebausch W nach dem 3. Netz die Herstellung eines ruhigen, wirbelfreien Gasstromes in der Versuchs-

1) W. Ruckes, Ann. d. Phys. **25.** S. 983. 1908; J. H. Grindley u. Gibson, Proc. of Roy. Soc. (A) **80.** S. 114. 1908; S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911; T. E. Stanton u. J. R. Pannell, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **214.** S. 199. 1914; M. Wildhagen, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **3.** S. 181. 1923.

2) J. D. Fry u. Tyndall, Phil. Mag. (6) **21.** S. 348. 1911.

3) R. Schmid, Wien. Ber. **124.** IIa. S. 1143. 1915.

4) S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911.

röhre V ermöglichten. Die Versuchsröhre war in dem Ansatzrohr C fest eingekittet und zwar so, daß sie direkt auf das Netz N_3 aufstieß. Die Dichtigkeit dieser Anordnung war natürlich jeweils vor allen Messungen zu prüfen.

Den bisherigen Untersuchungen des hier zu behandelnden Gegenstandes standen zur Ermittelung der Durchflußmengen des Gases meist Gasometer bzw. die Gasuhr zur Verfügung. Wenn hierbei zwar auch die Regelmäßigkeit der Gasströmung

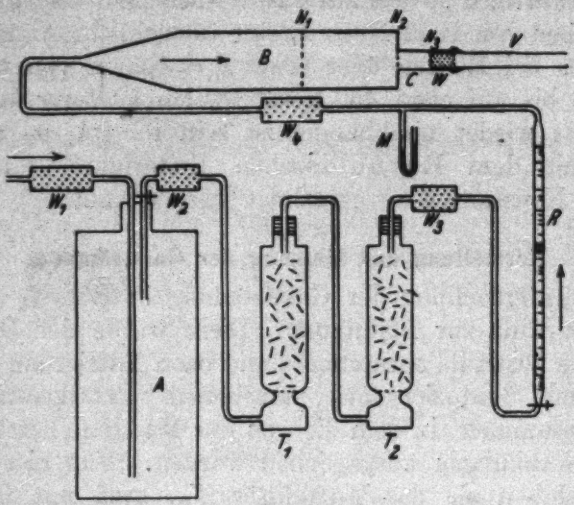


Fig. 1

durch angebrachte Manometer kontrollierbar ist, so stößt aber die Herstellung eines regelmäßigen Gasstromes dabei auf Schwierigkeiten. Ferner liefert die Benutzung jener Hilfsmittel auch nur Mittelwerte der Durchflußmengen. Demgegenüber hat sich in der gegenwärtigen Untersuchung die Verwendung des Rotameters als besonders vorteilhaft zur Bestimmung der Durchflußmengen erwiesen. Da seine Angaben durch unregelmäßige Reibungswiderstände, wie sie bei der Gasuhr möglich sind, in keiner Weise beeinflußt werden, und da es Augenblickswerte des Durchströmungsvolumens anzeigt und damit die Konstanz des Gasstromes unter zu Hilfenahme der feinen Reduzierventile zu einer völlig einwandfreien zu machen gestattet, was für das gesamte Verhalten des Stromes in den zur Verwendung gelangenden Röhren notwendige Voraussetzung ist, so trägt die Anwendung des Rotameters im gegenwärtigen

Falle der Bedingung eines absolut ruhigen, ungestörten Gasstromes zweifellos vollkommen Rechnung. Bei den vorliegenden Messungen sind 3 Rotameter mit verschiedenen Meßbereichen benutzt worden. In jedem Falle wurden die darauf verzeichneten Eichangaben, die sich auf 760 mm Hg-Druck und Zimmertemperatur beziehen, besonders geprüft und innerhalb der Ablesegenauigkeit als zutreffend gefunden. Da nun die Luft bei den mitzuteilenden Messungen das Rotameter unter verschiedenen Drucken durchströmte, war es noch notwendig, den Zusammenhang zwischen dem vom Rotameter angezeigten Durchflußvolumen und dem wirklich unter Normaldruck bei Zimmertemperatur (20° C) durch die Apparatur strömenden Volumen festzustellen. Wie eine einfache Überlegung zeigt, müssen sich diese, weil das Rotameter auf die Geschwindigkeit bzw. die durchströmende Energie anspricht, wie die Wurzeln aus den entsprechenden Drucken verhalten, was auch durch die Versuche experimentell bestätigt wurde. (Näheres siehe Dissertation.)

Um die unter dem Durchschnittsdruck von 760 mm Hg und bei Zimmertemperatur durch die Versuchsröhren strömende Gasmenge zu bekommen, muß also die vom Rotameter angezeigte Literzahl pro Stunde mit der Wurzel aus dem Druckverhältnis multipliziert werden. In der gegenwärtigen Untersuchung war diese Korrektion der Rotameterangaben nur bei den kleinen Rohrradien notwendig. Die hierzu gebrauchten Überdrucke wurden an dem Wassermanometer *M* (Fig. 1) hinter dem Rotameter abgelesen.

I. Teil

Zusammenhang zwischen Durchflußvolumen und Gasgeschwindigkeit in Röhren

Für die Kenntnis der Gesetze der Gasströmung durch Röhren ist die Feststellung des Zusammenhangs zwischen Durchflußvolumen und Gasgeschwindigkeit und damit gleichzeitig der Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt zunächst von Bedeutung. Mit diesem Gegenstand soll sich der erste Teil dieser Arbeit beschäftigen.

a) Methoden der direkten Geschwindigkeitsmessung

Von den zur Geschwindigkeitsmessung möglichen Methoden sind jedenfalls die optischen als die vorteilhaftesten zu be-

trachten, da sie einerseits am unmittelbarsten einen Einblick in die Strömungsvorgänge gestatten und andererseits die Störungen, die durch die zur Messung der Geschwindigkeit notwendige Einführung von Sonden in den Gasstrom verursacht werden, auf ein Mindestmaß zu bringen ermöglichen.

1. *Zweifadenmethode.* — Eine solche Methode ist bereits von Hrn. S. S. Nehru[1]) angewandt worden. In der Wand der Versuchsröhre befinden sich im Abstand von etwa 70 cm voneinander zwei kleine Bohrungen, durch die luftdicht je eine mit Ammoniak gefüllte Kapillare geführt wird. Gelangt nun die dem Gasstrom beigefügte geringe Menge Salzsäuregas an die Ammoniaktröpfchen heran, die sich an den Enden der Kapillaren bilden, so entsteht ein Salmiaknebel. Aus der Zeit, die zwischen der Bildung des Salmiaknebels an den 2 Tröpfchen verstreicht und dem Abstand der Kapillaren, läßt sich die Gasgeschwindigkeit an dem betreffenden Querschnittsort berechnen. Diese Methode, die wir als „Zweifadenmethode" bezeichnen wollen, setzt voraus, daß die Salmiakbildung an beiden Tropfen in gleicher Weise einsetzt und nicht merklich von der etwaigen Konzentrationsverschiedenheit der Salzsäure oder des Ammoniaks beeinflußt wird. Da aber diese Voraussetzungen nur unter besonders günstigen Umständen zutreffen, wurde in der gegenwärtigen Arbeit eine Abänderung dieser Methode vorgenommen.

2. *Einfadenmethode.* — Von den zwei mit Ammoniak gefüllten Kapillarröhrchen der oben besprochenen Methode wird nur noch das erste benutzt. Durch einen leichten Druck auf ein geschlossenes Gummischläuchchen, das mit ihm verbunden ist, tritt unten aus der Kapillare etwas Ammoniak aus, das mit dem Salzsäuregas des vorbeiströmenden Gases einen Salmiakfaden bildet. Die Zeit t, die der Anfang dieses vom Strom mitgeführten Fadens zur Zurücklegung einer bestimmten Strecke s braucht, ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Gases. Die Messung der Geschwindigkeit in der Achse v_0 einer Glasröhre mit dem Radius 0,83 cm ergab nach dieser Methode die in der späteren Tab. 1 zusammengestellten Werte. Diese Methode liefert jedoch nur bei kleinen Gasgeschwindigkeiten sichere Werte; denn bei größeren Geschwindigkeiten sind die zu messenden Zeiten, die der Faden zur Zurücklegung einer

1) S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911.

bestimmten Strecke braucht, zu exakter Messung zu klein, und außerdem wird die Begrenzung des Fadens verwaschen.

3. *Wellenmethode.* — Zur Messung größerer Geschwindigkeiten hat sich eine Salmiakwellenmethode als sehr vorteilhaft erwiesen, wie sie in ähnlicher Weise schon von Hrn. A. Becker[1]) zur Messung von Flammengeschwindigkeiten angewandt worden ist.

α) Versuchsanordnung und Meßweise

Fig. 2 zeigt die Versuchsanordnung. Durch eine etwa in der Mitte der Röhre befindliche feine Bohrung von 1 mm Durchmesser ragt ein mit Ammoniak gefülltes Kapillarröhrchen K frei in den Gasstrom hinein.

Hinter dem Wattefilter W_4 (Fig. 1) wird mit Unterbrechungen dem Luftstrom etwas aus Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure in einem kleinen Kippschen Apparat entwickeltes und über mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein getrocknetes Salzsäuregas zugeführt. Das ganz lose gefüllte Filter W_4 hat nur den Zweck, das Zurückdiffundieren von Salzsäuregas in das Rotameter zu verhindern. Ist das Kapillarröhrchen in Ruhe, so bildet sich von seinem Ende aus ein dünner horizontaler Salmiakfaden, eine Erscheinung, die gleichzeitig ein Nachweis für den wirbellosen Gasstrom ist. Wird nun die Kapillare durch eine Anordnung, die im folgenden beschrieben wird, in auf- und abgehende Schwingung versetzt, so geht der anfänglich lineare Faden in eine Sinuswelle über. Aus der Wellenlänge λ und der Schwingungszahl n ergibt sich dann die Gasgeschwindigkeit v an der betreffenden Rohrquerschnittsstelle nach der Gleichung $v = n \cdot \lambda$. Die Schwingungsvorrichtung besteht aus einer etwa 30 cm langen, 1 cm breiten und 1 mm dicken Stahlfeder F, die horizontal über der Versuchsröhre in A fest eingeklemmt ist. Das kleine verschiebbare Aluminiumklötzchen B, das durch eine Schraube an der Feder festgehalten werden kann, hält an einem Arm aus Messing von etwa 4 cm Länge und 3 mm Durchmesser das Kapillarröhrchen K. Dieses ist von der in der Fig. 2 gezeichneten Form und kann leicht in der vertikalen Richtung verschoben und durch die Schraube S in jeder gewünschten Lage festgehalten werden. Das unten kapillar ausgezogene Röhrchen hat oben

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 823. 1907.

einen Durchmesser von etwa 2 mm. Seine Länge variierte zwischen 4 und 10 cm, je nach dem Durchmesser der Versuchsröhre. An seinem oberen Ende ist ein feiner Zeiger aus Glas angeschmolzen, der sich vor einer Spiegelskala C bewegt, wodurch das Ende der Kapillare und damit also auch die Salmiakwelle an bestimmte Querschnittsstellen gebracht werden kann. Die Wellenlänge wird mit Hilfe der Momentbeobachtung gemessen, die durch einen Nernststift hinter zwei schlitzartigen

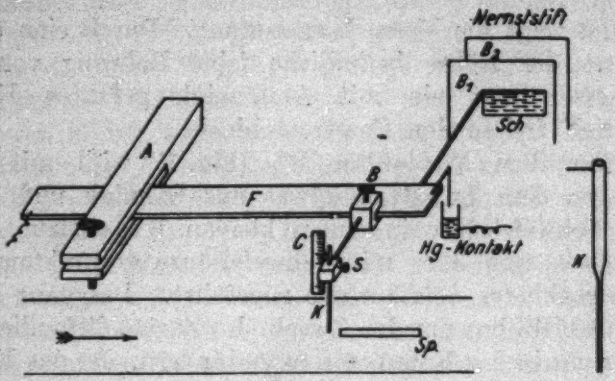


Fig. 2

Blenden B_1 und B_2 und einen mit der Feder fest verbundenen Aluminiumschirm *Sch* erreicht wird. Zur Vermeidung des Parallaxenfehlers bei der Messung von λ ist hinter der Röhre ein schmaler Spiegel *Sp* angebracht.

Die Feder, deren Schwingungszahl durch Ändern ihrer Länge oder durch Verschieben eines Laufgewichts variiert werden kann, wird mit der Hand in Schwingung versetzt. Zur Bestimmung der Schwingungszahl wird die Feder mit einem Sekundenpendel parallel geschaltet und eine Reihe von Zeitmarken mit dem Morseapparat aufgenommen. (Näheres Dissertation.)

Die auf diese Weise aus einer gleichzeitigen Messung von 2—5 Wellenlängen bei einer bestimmten Durchflußmenge und Schwingungszahl ermittelten Werte für λ stimmten sehr gut miteinander überein, ebenso die für verschiedene Schwingungszahlen beim selben Durchflußvolumen beobachteten Geschwindigkeitswerte. Es war ferner gleichgültig, ob die betreffende Wellenlänge in der Nähe der Kapillare oder weiter von ihr weg gemessen wurde. Die zur Messung notwendige Wirbel-

freiheit der Gasströmung war an dem vollkommen ruhigen und achsenparallelen Verlauf des Salmiakfadens bei ruhender Kapillare, wie es Bild 1, Tafel IX, zeigt, zu erkennen. War auf diese Art der Nachweis der laminaren Strömung erbracht, so wurde die Feder in Schwingung versetzt, und der vorher lineare Faden ging in die Form einer Sinuswelle über, wie es durch Bild 2, Tafel IX, (große Amplitude) und Bild 3, Tafel IX, (kleinere Amplitude) dargestellt wird.

β) Einfluß der Dicke der Kapillare, der Weite der Wandbohrung und der Amplitudengröße

Zur Sicherstellung der so zu messenden Werte für v war es erforderlich, den Einfluß der Dicke der Kapillare, der Weite der Wandbohrung und der gewählten Größe der Amplitude der Schwingung auf das Ergebnis eingehend zu untersuchen. Namentlich bei engeren Röhren sind kleine Amplituden zu benutzen, da sonst bei zu großen Amplituden die Welle leicht in die im Bild 4, (Tafel IX) festgehaltene sonderbare Form übergehen würde, die sich dadurch erklärt, daß Teile der Welle an Stellen langsamerer Strömung gelangen und infolgedessen zurückbleiben (Näheres siehe in der Diss.).

γ) Kontrollmessungen

Zum Vergleich dieser Methode mit der Einfadenmethode wurde in der Röhre vom Radius 0,89 cm die Geschwindigkeit in der Achse v_0 auch mit Hilfe der Salmiakwellen gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 mit denen der Einfadenmethode zusammen verzeichnet.

Tabelle 1

Q	Wellenmethode			Einfadenmethode		
cm³/sec	n 1/sec	λ cm	v_0 cm/sec	s cm	t sec	v_0 cm/sec
5,6	4,6	0,9	4,1	—	—	—
8,3	5,0	1,27	6,3	69,9	10,9	6,4
11,1	4,6	1,9	8,7	69,9	8,0	8,7
13,9	4,6	2,4	11,0	69,9	6,0	11,6
16,7	5,8	2,2	12,7	69,9	5,0	13,9
19,4	6,7	2,4	16,0	69,9	4,1	17,0
22,2	4,6	3,9	17,9	43,0	2,4	17,9
25,0	5,8	3,5	20,3	43,0	2,2	19,5
33,3	5,8	4,4	25,5	—	—	—

Man ersieht daraus, daß die beiden Methoden dieselben Geschwindigkeitswerte liefern. Da aber mittels der Wellen-

methode durch Variieren der Schwingungszahl bedeutend größere Geschwindigkeiten und diese auch sicherer gemessen werden können als mit der Einfadenmethode, wurden alle Geschwindigkeitsmessungen der gegenwärtigen Arbeit mit der Wellenmethode ausgeführt.

Die größte Geschwindigkeit, die mittels dieser Methode bestimmt wurde, betrug etwa 50 cm/sec. Die Größe der Wellenlänge schwankte zwischen 0,42 cm und 5,5 cm, die der Schwingungszahl zwischen 4,6 und 12 pro Sekunde, und zwar wurde die letztere sowohl vor als auch nach der Wellenlängenmessung ermittelt.

4. *Druckmethode.* — Schließlich wurde noch zur Geschwindigkeitsmessung die Methode der Messung des dynamischen Druckes benutzt, da dieselbe auch von anderer Seite (F. Kohlrausch[1]), R. Schmid)[2]) bei Gasströmungsuntersuchungen verwendet worden ist, wobei aber Ergebnisse erhalten wurden, die sich mit unseren im vorstehenden mitgeteilten wenig in Übereinstimmung zeigen, so daß eine Feststellung des Grundes dieser Abweichung angezeigt war.

α) Meßanordnung

Diese besonders für große Gasgeschwindigkeiten geeignete Methode beruht, wie erwähnt, auf der Messung des dynamischen

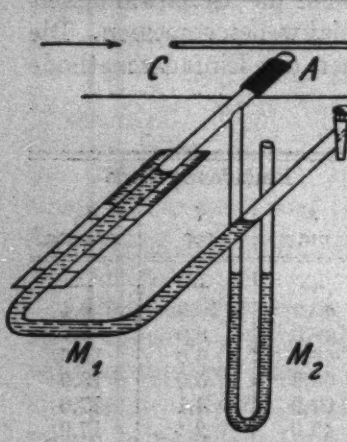


Fig. 8

Druckes, welcher gegeben ist durch den Ausdruck

$$P = \frac{\delta v^2}{2}$$

worin δ die Dichte und v die Geschwindigkeit des Gases an der Meßstelle bedeutet. Die genauere Meßanordnung war die in der Fig. 8 wiedergegebene. Das U-förmige, 8 mm weite und etwa 15 cm lange

1) F. Kohlrausch, Ann. d. Phys. 44. S. 297. 1914.
2) R. Schmid, Sitzungsber. der Wiener Akad. 124. IIa. S. 1143. 1915.

Manometer M_1 war auf der einen Seite bei A mit dem Versuchsrohr R verbunden, während sein anderes Ende S, das zu einem dünnen Röhrchen von $1^1/_2$ mm Durchmesser und geringer Wandstärke ausgezogen und rechtwinklig umgebogen war, durch die Öffnung B in die Rohrachse gebracht wurde und zwar so, daß das Gas auf die Sondenöffnung C zuströmte. Die Sonde hatte eine Länge von 6 cm und der Abstand A—C betrug 3 cm. Da der zu messende dynamische Druck P bei den hier vorkommenden Gasgeschwindigkeiten sehr gering war, mußte das Manometer stark gegen die Vertikale geneigt sein, so daß es fast wagrecht zu liegen kam. Dadurch war die mikroskopische Ablesung des Druckes leichter möglich. Im rechten Schenkel des Manometers M_1 war noch ein Dreiweghahn H eingeschmolzen, der eine Verbindung von M_1 sowohl mit dem Versuchsrohr R als auch mit der freien Atmosphäre ermöglichte. War M_1 also mit S verbunden, so zeigte es direkt den dynamischen Druck an, da die statischen Drucke bei A und C, die infolge der geringen Länge von $A\,C$ und des großen Radius der betreffenden Röhre einander gleich sind, sich gegenseitig aufheben. Als Manometerflüssigkeit diente Alkohol (spezifisches Gewicht $= 0{,}821$ g/cm³). Zur Eichung dieses schiefen Manometers diente das gleichzeitig angebrachte Vertikalmanometer M_2. (Näheres Diss.) Die Geschwindigkeit berechnet sich dann aus der Gleichung

$$v = \sqrt{\frac{2P}{\delta}}$$

in der P den beobachteten Überdruck am schiefen Manometer, multipliziert mit dem Übersetzungsverhältnis, darstellt.

β) Meßergebnis

Auf diese Weise wurde bei der Röhre mit dem Radius 1,55 cm und der Länge 160 cm die Geschwindigkeit v_0 in der Achse gemessen. Die Sonde war ungefähr 50 Rohrradien vom Einlauf entfernt (Empfindlichkeit 0,1280 dyn/Skt.). Zur Berechnung der Achsengeschwindigkeit v_0 wurde für die Dichte der Luft δ der Wert 0,0012 g/cm³ eingesetzt, der zwischen 18 und 22° C liegenden Meßtemperatur entsprechend.

Trägt man die mittlere Geschwindigkeit v_m, die gleich dem Quotienten aus Durchflußvolumen und Rohrquerschnitt ist, als Abszisse und die entsprechende beobachtete Achsen-

geschwindigkeit v_0 als Ordinate auf, so erhält man die Kurve in der Fig. 4. Sie verläuft vom Nullpunkt aus geradlinig, um dann von $v_m = 36$ cm/sec an, was einer Durchflußmenge von 275 cm³/sec entspricht, nach kleineren v_0-Werten hin abzuweichen. Zum Vergleich sind auch die Geschwindigkeitswerte, die die Herren F. Kohlrausch und R. Schmid durch

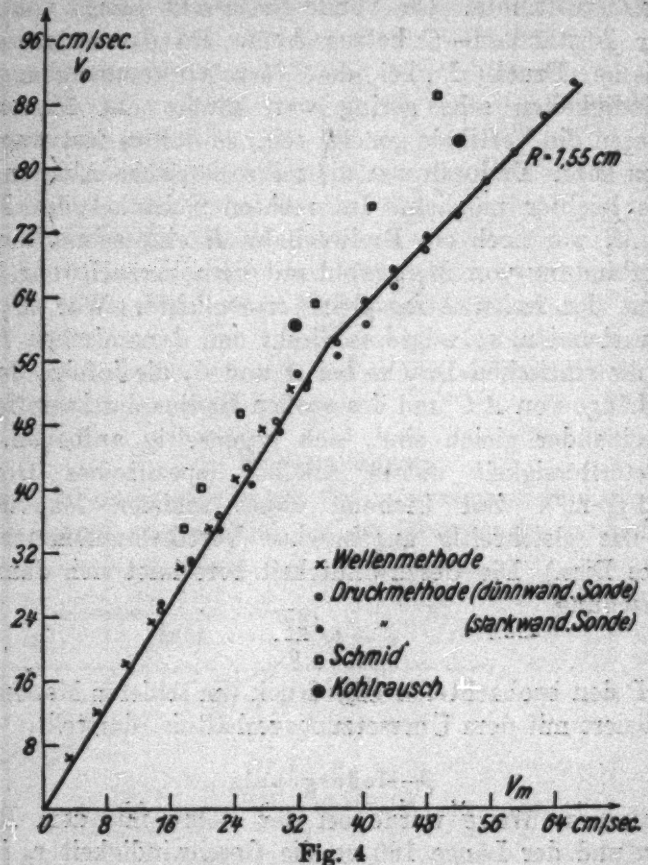


Fig. 4

Messung des dynamischen Druckes am Ende einer nahe gleichweiten Röhre mit dem Radius $R = 1{,}49$ cm erhalten haben, eingezeichnet. Während die mit der Wellenmethode erhaltenen Werte annähernd mit denen, die sich aus dem dynamischen Druck ergaben, übereinstimmen, weichen die der Herren F. Kohlrausch und Schmid stark von ihnen ab, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß ihre Messung

des dynamischen Druckes nahe am Ende der betreffenden Röhre geschah, wo wohl Störungen von außen in Betracht kommen könnten.

Eine Messung von v_0 mit einer stärkerwandigen und engeren Sonde zeigte keine Abweichungen von den mit der ersten Sonde erhaltenen Werten (vgl. Fig. 4).

b) Absolute Geschwindigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit mittels der Wellenmethode wurden 4 verschieden weite Glasröhren benutzt, deren Dimensionen in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Röhre Nr.	1	2	5	7
Radius R in cm	2,07	1,604	0,832	0,573
Länge L in cm	162,0	157,0	144,8	158,1

Die Bestimmung der Radien geschah durch Auswägung mit Wasser. Bei den weiten Röhren wurde sie durch direkte und bei den engeren durch mikroskopische Messung ergänzt.

Die Messung der Geschwindigkeit erfolgte bei allen genannten Röhren immer etwas über der Mitte ihrer Länge, d. h. in einem Abstand des 50, 60, 140, 180fachen Rohrradius vom Einlauf. Gemessen wurde bei allen Röhren die Geschwindigkeit in der Rohrachse, bei den beiden weitesten auch die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt. Die im folgenden mitgeteilten v-Werte sind die Mittelwerte vieler bei Zimmertemperatur gemachter Einzelmessungen.

Röhre 1 ($R = 2{,}07$ cm)

Ein Bild von dem in der Tabelle 3 verzeichneten Zusammenhang zwischen Durchflußvolumen und Geschindigkeit in die Achse gibt die Fig. 5. Gleichzeitig findet sich hier der entsprechende Zusammenhang für Orte außerhalb der Rohrachse und zwar 1,0 bzw. 1,5 cm oberhalb und unterhalb der Achse. Es sind dabei die an einer bestimmten Querschnittsstelle oberhalb der Achse gemessenen v-Werte als Ringe und die unterhalb gemessenen als Kreuzchen eingetragen. Man erkennt, daß die Durchflußmenge und die Geschwindigkeit in weitem Bereich einander proportional sind, und zwar an allen gemessenen Stellen des Rohrquerschnittes. Die Übereinstimmung

Geschwindigkeit in der Rohrachse

Tabelle 3

Durchflußvol. Q cm³/sec	Wellenlänge λ cm	Schw.-Zahl n 1/sec	Geschwindigkeit $v_0 = n \cdot \lambda$ cm/sec	Mittelwert v_0 cm/sec
55,5	1,0	6,8	6,8	6,8
83,3	1,5	6,8	10,2	9,8
—	1,0	9,4	9,4	—
97,2	1,32	8,9	11,7	11,7
138,9	1,8	9,4	16,9	16,9
166,6	2,15	9,4	20,2	20,0
—	2,9	6,8	19,7	—
194,4	2,6	9,4	24,4	24,2
—	2,0	12,0	24,0	—
222,2	2,87	9,4	27,0	26,7
—	2,2	12,0	26,4	—
—	3,9	6,8	26,5	—
249,9	3,2	9,4	30,1	30,0
—	2,5	12,0	30,0	—
—	3,35	8,9	29,8	—
277,8	3,53	9,4	33,2	33,0
—	2,73	12,0	32,8	—
333,2	3,27	12,0	39,2	39,2
388,8	3,8	12,0	45,6	45,6
416,6	4,02	12,0	48,2	48,2

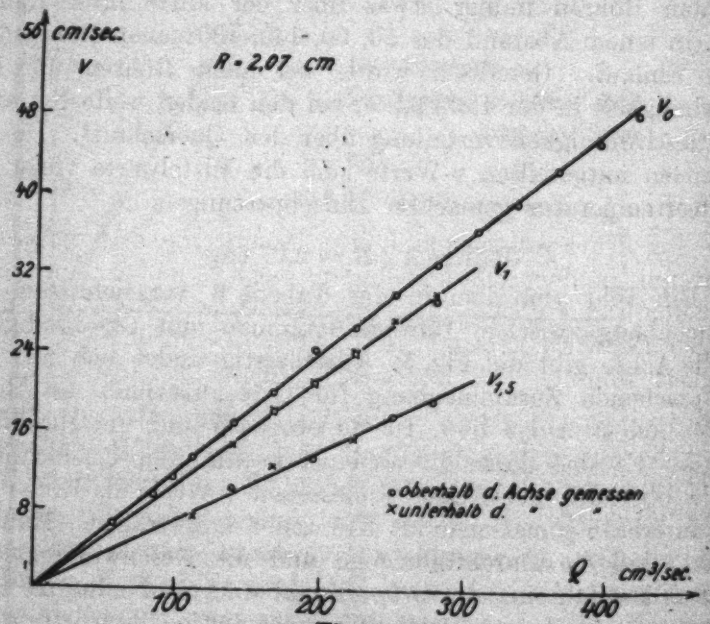


Fig. 5

der Werte für symmetrisch liegende Orte zeigt, daß Störungen der Messung durch die eingeführten Meßteile nicht vorhanden sind.

Röhre 2 ($R = 1{,}604$ cm)

Die Geschwindigkeiten für verschiedene Q-Werte und Rohrquerschnittsorte sind aus Fig. 6 ersichtlich. Auch hier ergibt sich der Zusammenhang von Q und v als linear.

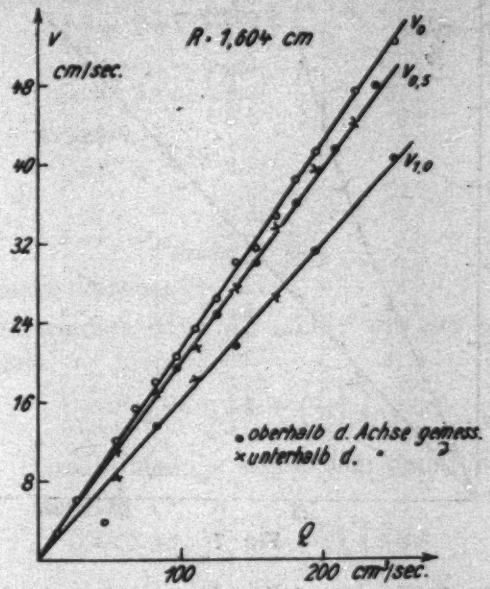


Fig. 6

Röhre 5 ($R = 0{,}832$ cm) und Röhre 7 ($R = 0{,}573$ cm)

Bei den zwei engsten Röhren konnte die Gasgeschwindigkeit nur in der Achse gemessen werden, da an einer Stelle außerhalb der Achse die Salmiakwelle zu leicht wegen des engen Rohrquerschnittes in Gebiete verschiedener Geschwindigkeit kommt. Das Ergebnis für diese beiden Röhren zeigt Fig. 7. Bei der letzten Röhre ($R = 0{,}573$ cm) ist der Zusammenhang von Q und v_0 nicht mehr linear, was auf eine Änderung der Art der Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt schließen läßt.

c) Auswertung der Versuchsergebnisse

Für die in der Sekunde eine Röhre vom Radius R durchfließende Gasmenge Q gilt die Beziehung

$$(1) \qquad Q = 2\pi \int_0^R v r \, dr$$

worin v die Geschwindigkeit im Abstand r von der Rohrachse bedeutet. v ist eine Funktion von r, welche die Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt darstellt.

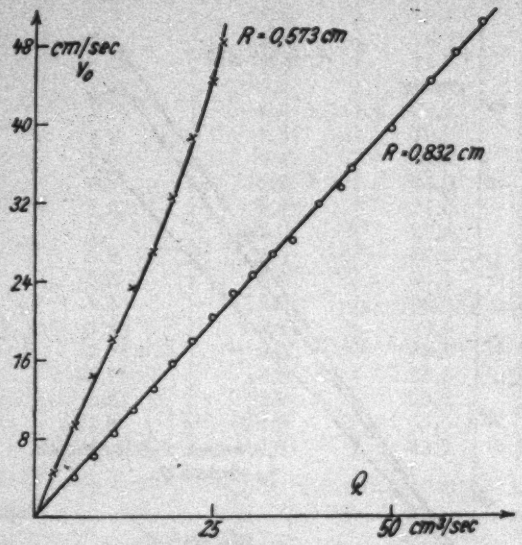


Fig. 7

1. Durchflußmenge und Geschwindigkeit in der Achse

Um zunächst aus den Messungen der Achsengeschwindigkeiten ein Urteil über die in unseren Fällen vorliegende Geschwindigkeitsverteilung zu gewinnen, gehen wir auf Grund der älteren Beobachtungen der Herren A. Becker und S. Nehru von den beiden einfachsten möglichen Annahmen über diese Funktion — der quadratisch und kubisch parabolischen Verteilung — aus und vergleichen den hierfür herleitbaren Zusammenhang zwischen Durchflußvolumen und Achsengeschwindigkeit mit der direkten Messung der letzteren.

Bei den genannten zwei Arten der Geschwindigkeitsverteilung gelten nun folgende Beziehungen:

α) Quadratische Parabel.

Die Geschwindigkeit v_q im Abstand r von der Achse ist gegeben durch

$$v_q = v_0 \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right\}$$

Darin bedeutet v_0 die Geschwindigkeit in der Rohrachse. Dieser Wert in die Gleichung (1) eingesetzt, ergibt die Durchflußmenge

$$Q = 2\pi v_0 \int_0^R \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right\} r\,dr$$

$$= 2\pi v_0 \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^4}{4R^2}\right]_0^R$$

$$= 2\pi v_0 \left\{\frac{R^2}{2} - \frac{R^2}{4}\right\}$$

$$= \frac{1}{2} R^2 \pi v_0$$

oder

$$v_{0\,\text{quadr.}} = \frac{2Q}{R^2\pi} \tag{2}$$

β) Kubische Parabel.

Die Geschwindigkeit im Abstand r von der Achse beträgt in diesem Falle

$$v_k = v_0 \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right\}$$

Für die Durchflußmenge ergibt sich damit der Ausdruck

$$Q = 2\pi v_0 \int_0^R \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3\right\} r\,dr$$

$$= 2\pi v_0 \left[\frac{r^2}{2} - \frac{r^5}{5R^3}\right]_0^R$$

$$= 2\pi v_0 \left\{\frac{R^2}{2} - \frac{R^2}{5}\right\}$$

$$= \frac{3}{5} R^2 \pi v_0$$

oder

$$v_{0\,\text{kub.}} = \frac{5}{3} \frac{Q}{R^2\pi} \tag{3}$$

Mit Hilfe der Beziehungen (2) und (3) kann jetzt die Art der Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt bei den benutzten Röhren auf Grund der Versuchsergebnisse, auch in Fällen, in denen nur Achsengeschwindigkeiten gemessen wurden, untersucht werden. Zu diesem Zwecke sind in der folgenden Tabelle für jede Röhre zu einigen Durchflußmengen die ent-

sprechenden v_0-Werte nach den Formeln (2) und (3) neben den beobachteten zusammengestellt.

Tabelle 4.

R cm	Q cm³/sec	$v_{0\,quadr.}$ cm/sec	$v_{0\,kub.}$ cm/sec	$v_{0\,beob.}$ cm/sec
2,07	152,7	22,6	18,9	18,5
—	277,8	41,2	34,3	33,5
1,604	111,1	27,5	22,9	23,4
—	194,4	48,1	40,1	41,3
0,832	27,8	25,5	21,2	21,8
—	61,1	56,2	46,8	48,4
0,573	11,1	21,5	17,9	18,3
—	27,8	53,8	44,7	50,2

Die Tabelle zeigt, daß in den drei weiten Röhren die gemessene Geschwindigkeitsverteilung mit der kubischen Parabel praktisch zusammenfällt. Bei der engsten Röhre ($R = 0{,}573$ cm) liegt offenbar ein Übergang zwischen beiden Verteilungsarten vor. Denn bei kleinen Gasgeschwindigkeiten entspricht die Verteilung noch der kubischen Parabel, während sie sich bei größeren Geschwindigkeiten der quadratischen nähert.

2. Die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt

Bei den zwei weitesten Röhren gestatten unsere Messungen eine direkte Feststellung der Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt und damit eine Prüfung der eben erhaltenen Ergebnisse. Wir haben hierzu den Verlauf der Kurven der Fig. 5 und 6 heranzuziehen, deren Ordinaten sofort für jeden Wert der auf der Abszisse angetragenen Durchflußmengen die Geschwindigkeit an den verzeichneten Stellen des Querschnitts ergeben. In Fig. 8 ist für die Röhre 2 zu dem Durchflußvolumen 83,3 und 236,1 cm³/sec die hieraus entnommene Geschwindigkeitsverteilung (ausgezogen) aufgetragen. Zum Vergleich sind die Geschwindigkeitsverteilungen, wie sie der quadratischen (q) und der kubischen (k) Parabel entsprechen, gestrichelt eingezeichnet. Dasselbe Bild würde auch für die andere weite Röhre erhalten werden.

Man sieht, daß alle Beobachtungen in Übereinstimmung bei den weiten Röhren eine kubisch parabolische Geschwindigkeitsverteilung anzeigen, daß also beim Übergang von engeren

zu weiteren Röhren ein allmählicher Übergang von der Geschwindigkeitsverteilung nach einer quadratischen Parabel zu einer solchen nach einer kubischen Parabel erfolgt.

Auf Grund von Strömungsversuchen mit Wasser und einer Näherungstheorie, die auf der Prandtlschen Grenzschichtentheorie beruht, kommt Hr. Schiller[1]) zu dem Resultat, daß eine durch eine Röhre fließende Flüssigkeit erst eine gewisse

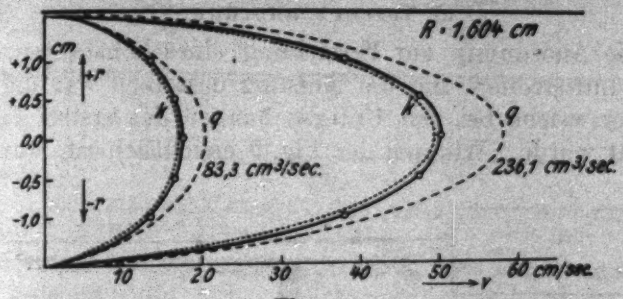


Fig. 8

„Anlaufstrecke" durchströmen muß, bis die quadratisch parabolische Geschwindigkeitsverteilung ausgebildet ist.

Unsere oben mitgeteilten Versuchsergebnisse sind jedoch keineswegs die Folge des Einflusses einer ungenügenden Anlaufstrecke oder der Einströmungsöffnung, denn

1. beträgt die Entfernung vom Einlauf bis zum Meßort etwa 50—180 Rohrradien;

2. müßte bei Vorhandensein einer größeren Anlauflänge als der benutzten bei der Röhre 7 bei kleinen Geschwindigkeiten eine quadratisch und bei größeren eine kubisch parabolische Verteilung beobachtet werden, also gerade das Umgekehrte von dem, was wirklich beobachtet wurde;

3. sind die eventuell vom Einlauf herrührenden Wirbeln am Meßort verschwunden, wie der Salmiakfaden zeigt.

Eine unabhängige Untersuchung dieser Verhältnisse auf ganz anderem Wege und eine Ausdehnung auf engere Röhren, in denen die direkte Geschwindigkeitsmessung mit der benutzten Methode wegen Wandnähe und starker v-Variation mit r nicht mehr als genügend einwandfrei zu bezeichnen wäre, soll im folgenden Teil ausgeführt werden.

---

1) L. Schiller, Forschungsarb. auf dem Gebiete des Ingenieurwesens 248. 1922.

II. Teil

Zusammenhang zwischen Druck und Durchflußvolumen in Röhren

In diesem Teil der Arbeit wird der Strömungsvorgang in Röhren durch Prüfung des Zusammenhanges zwischen Druck und Durchflußvolumen näher untersucht.

a) Versuchsanordnung

Die Anordnung zur Erreichung eines konstanten, wirbelfreien Luftstromes und die Messung desselben war die gleiche wie die, welche bei den Untersuchungen des ersten Teiles gebraucht wurde. Wie aus der Fig. 9 ersichtlich ist, war an der

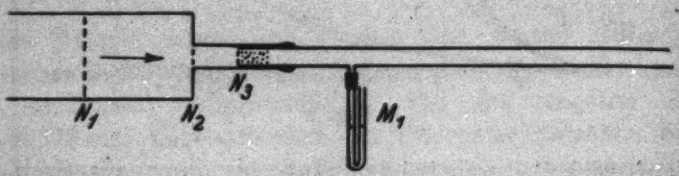


Fig. 9

Strömungsröhre etwa 12—15 cm von der Einströmungsöffnung entfernt ein etwa 3 cm langes Glasröhrchen von 4 mm äußerem Durchmesser angeblasen. Dieses wurde mittels eines Gummischlauches mit einem offenen Manometer M_1 verbunden, das zur Messung des Überdruckes zwischen Manometer und Rohrende diente. Je nach der Größe des zu messenden Druckes wurde als Manometerflüssigkeit Alkohol (spezifisches Gewicht $= 0{,}809\ \mathrm{g/cm^3}$) oder Quecksilber benutzt. Der an diesem offenen Manometer abgelesene Druck war gleich der gesuchte Überdruck Δp. Die größeren Drucke wurden direkt mittels Spiegels, die kleineren mit einem Mikroskop von variabler Vergrößerung abgelesen. Alle Messungen wurden wieder bei Zimmertemperatur gemacht (20° C).

Diese Methode der Druckmessung war zunächst noch im einzelnen zu prüfen. Es erwies sich, daß die Anbringung des Manometers an der Röhre selbst und nicht etwa schon vor der Röhre unbedingt notwendig war, und daß ferner das Anschmelzen des Ansatzröhrchens, das zum Manometer führte und die Strömungsweise des Gases an der Meßstelle keinerlei Einfluß auf die Messung der Druckdifferenzen hatte. (Näheres Diss.)

b) Versuchsergebnisse

Der Zusammenhang von Druck und Durchflußvolumen wurde bei 11 Glasröhren von verschiedenem Radius und verschiedener Länge untersucht, von denen bei zwei, 5 und 7, bereits die Gasgeschwindigkeit in der Achse mit der im ersten Teil beschriebenen Wellenmethode gemessen worden war. Die Dimensionen dieser Röhren sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 5

Röhren-Nr.	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Radius R in cm	1,190	0,974	0,832	0,768	0,573	0,391	0,242	0,236	0,154	0,103	0,0796
Länge l in cm	292,2	296,9	133,3	295,2	147,1	191,3	190,7	194,3	131,4	116,2	146,6

Die Radien wurden durch ganze und teilweise Auswägung mit Wasser bzw. Quecksilber bestimmt und durch direkte bzw. mikroskopische Messung kontrolliert. Die angegebenen Längen bezeichnen die Abstände Manometer-Rohrende, welche für die Auswertung der Beobachtungen maßgebend sind. Die wahren Rohrlängen sind demgegenüber jeweils 12—15 cm größer. Vor ihrer Benutzung wurden die Röhren gut gereinigt und ihre scharfen Ränder durch vorsichtiges Erhitzen beseitigt.

Die im folgenden für die einzelnen Röhren mitgeteilten Δp-Werte, gemessen an M_1 (Fig. 9), sind die Mittelwerte vieler Einzelmessungen (s. Tab. 6).

Zur Veranschaulichung wird das Ergebnis der beiden weitesten (3 und 4) und von zwei engeren Röhren (11 und 12) graphisch in Fig. 10 gegeben, wo die Überdrucke Δp die Abszissen und die Durchflußmengen Q die Ordinaten bilden. Die Kurven verlaufen vom Nullpunkt aus vollkommen geradlinig, zeigen bei einem bestimmten Durchflußvolumen einen scharfen Knick, hinter dem sie wieder geradlinig, aber mit veränderter Richtung weiterlaufen. Der Knickpunkt, der den Übergang der wirbelfreien Strömung in die turbulente bezeichnet, wie wir in beobachtbaren Fällen aus der hier einsetzenden zitternden Bewegung des Salmiakfadens unmittelbar feststellen konnten (Röhre 2 bei 340 cm³/sec, Röhre 8 bei

Tabelle 6.

	Δp				R. 9		R. 10		R. 13.	
Q	Röhre 5	R. 6	R. 7	R. 8	Q	Δp	Q	Δp	Q	Δp
cm³/sec	Skt.	Skt.	Skt.	dyn.	cm³/sec	mm Alk.	cm³/sec	mm Alk.	cm³/sec	cm Hg
13,9	1,3	4,2	2,2	49,9	27,7	9,5	5,5	2,0	5,5	0,70
27,7	2,6	8,8	5,0	104,0	55,5	19,5	11,1	3,7	11,1	1,32
41,7	3,8	—	7,4	—	69,5	24,5	16,6	5,8	16,9	2,04
55,5	5,2	—	10,0	213,3	83,3	30,0	22,2	7,9	22,5	2,77
69,5	6,6	22,6	12,2	264,7	111,4	37,1	27,7	10,0	28,3	3,55
83,3	7,9	26,4	14,7	328,1	125,3	43,0	33,3	12,1	34,0	4,27
97,2	8,7	32,2	16,2	374,3	139,2	47,3	41,7	14,8	40,2	4,90
111,1	9,5	34,0	18,0	414,2	167,2	89,5	55,5	20,5	46,5	5,8;8,0
125,0	11,1	39,2	20,6	471,0	195,5	128,8	69,5	25,4	53,5	11,10
138,9	12,2	42,6	23,3	511,0	223,8	169,2	83,6	31,4	60,7	14,61
152,8	13,7	47,2	—	572,0	252,4	214,0	97,5	37,0	68,2	17,70
166,6	14,8	51,8	28,2	626,6	—	—	111,4	40,3	—	—
180,5	16,2	57,6	—	—	—	—	139,2	52,2	—	—
194,4	18,1	62,2	34,6	763,3	—	—	184,3	125,5	—	—
208,3	19,9	67,8	—	843,3	—	—	195,8	141,5	—	—
222,2	21,4	72,2	41,6	942,1	—	—	212,6	169,0	—	—
236,1	23,4	78,0	—	—	—	—	224,1	188,5	—	—
249,9	25,4	83,8	49,4	—	—	—	252,6	240,7	—	—
263,8	27,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
277,8	30,0	93,8	57,2	—	—	—	—	—	—	—
305,5	33,7	104,2	65,4	—	—	—	—	—	—	—
333,2	38,8	—	75,4	—	—	—	—	—	—	—

Empfindlichkeit für:

Röhre 5: 1,31 dyn./Skt. Röhre 9: 79,36 dyn/mm Alk.
„ 6: 1,14 „ „ 10: 79,36 „ „
„ 7: 3,80 „ „ 13: 13450 dyn/cm Hg

160 cm³/sec), liegt bei den untersuchten Röhren an verschiedenen Stellen, sowohl hinsichtlich des Überdruckes, als auch des Durchflußvolumens.

Um den etwaigen Einfluß der Meßstrecke, des Orts der Druckmessung oder des Rohrendes auf den Zusammenhang zwischen Druck und Durchflußvolumen zu untersuchen, wurde an den Röhren 6 und 7 in einem Abstand von 90 bzw. 180 Rohrradien von der Einströmungsöffnung ein zweites Manometer zur Messung des Überdrucks bei verschiedenen Durchflußmengen angebracht. Der Beginn der Turbulenz wurde bei demselben Durchflußvolumen wie am 1. Manometer beobachtet. (Näheres Diss.)

Der etwaige Einfluß der Rohrlänge auf die Strömung wurde noch durch absichtliche starke Verkürzung der Röhre 12

untersucht. Auch in diesem Falle trat die Abweichung von der laminaren Strömung beim gleichen Q-Wert wie bei der ungekürzten Röhre ein. (Näheres Diss.)

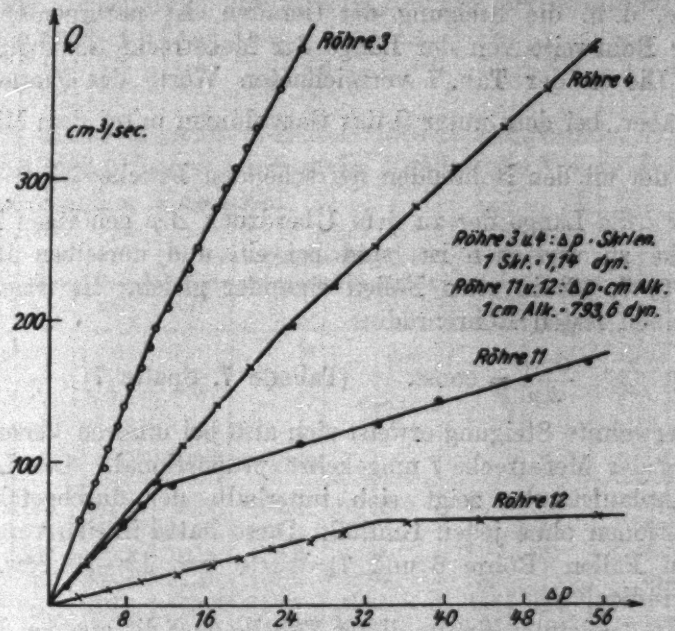


Fig. 10

c) Auswertung der Versuchsergebnisse

In diesem Abschnitt sollen die oben mitgeteilten Meßergebnisse zusammen mit denen der direkten Geschwindigkeitsmessung zu weiteren gesetzmäßigen Aussagen über den Strömungsvorgang benutzt werden.

α) Wirbelfreie Strömung

Die $Q - \Delta p$-Kurven zeigen, daß bei allen untersuchten Röhren innerhalb eines bestimmten Geschwindigkeitsbereichs (bis zum Knickpunkt) das Durchflußvolumen proportional der Druckdifferenz ist. Diese Proportionalität besteht unabhängig von der Länge der Meßstrecke und der Anlaufstrecke, d. h. des Abstandes des Manometers vom Einlauf, wie die Beobachtungen an den zwei voneinander entfernten Manometern

der Röhren 6 und 7 und an der gekürzten Röhre 12 zeigen. Es gilt daher im hier betrachteten Bereich für alle Röhren

$$Q = c \cdot \Delta p$$

worin c die Proportionalitätskonstante bedeutet. Diese Konstante, d. h. die Steigung der Geraden, ist naturgemäß bei fester Rohrweite von der Länge der Meßstrecke abhängig.

Die in der Tab. 7 verzeichneten Werte des Quotienten $\frac{Q \cdot l}{\Delta p}$ aber, bei dem unter Q das Gasvolumen unter dem Mittelwert der an den Rohrenden herrschenden Drucke $\frac{p_a + p_e}{2}$ und unter l die Länge der zu dem Überdruck Δp gehörigen Meßstrecke zu verstehen ist, sind bei ein und derselben Röhre (Nr. 6, 7, 12) in allen Fällen einander gleich. Es ist somit für einen festen Röhrenradius

$$\frac{Q \cdot l}{\Delta p} = \text{const.} \qquad \text{(Tabelle 7, Spalte 7)}$$

Die erwähnte Steigung erweist sich also bei unseren Versuchen streng der Meßstrecke l umgekehrt proportional. Die Länge der Anlaufstrecke zeigt sich innerhalb der durchgeführten Variationen ohne jeden Einfluß. Diese hatte in den verschiedenen Fällen (Röhre 6 und 7) Werte von 15—90 bzw. 180 Rohrradien.

In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die aus den Beobachtungen für die verschiedenen Rohrradien sich ergebenden $\frac{Q \cdot l}{\Delta p \cdot R^4}$-Werte angegeben. Dieselben zeigen sich bei den engeren Röhren 7 bis 13 (R kleiner als etwa 0,5 cm) innerhalb der Versuchsgenauigkeit als konstant. Es ist also die durch Röhren dieser nicht zu großen Weite strömende Gasmenge, gemessen unter dem mittleren Druck $\frac{p_a + p_e}{2}$, proportional der Druckdifferenz und der 4. Potenz des Rohrradius und umgekehrt proportional der Länge der Meßstrecke. Bei größeren Rohrweiten zeigen sich etwas größere Werte der Konstanten, was anzeigt, daß hier offenbar die Strömungsweise des Gases eine Änderung erfährt.

Unsere Versuche stimmen in dieser Hinsicht bei den engen Röhren mit den Aussagen des Poiseuilleschen Gesetzes überein. Hieraus können wir einen Schluß auf die Geschwindigkeitsverteilung der Strömung über den Rohrquerschnitt in

den betreffenden Fällen ziehen. Aus den hydrodynamischen Gleichungen folgt für die stationäre, achsenparallele Strömung einer reibenden Flüssigkeit durch eine kreiszylindrische Röhre folgender Ausdruck für die Geschwindigkeit v im Abstand r von der Achse, wenn die äußere Reibung als unendlich groß angenommen wird:

$$v = \frac{\Delta p}{4\eta l}(R^2 - r^2) \tag{1}$$

In dieser Formel bedeutet R den Rohrradius, Δp die Druckdifferenz längs der Strecke l und η die innere Reibung der strömenden Flüssigkeit.

Tabelle 7.

1	2	3	4	5	6	7	8
Röhren-Nr.	R cm	l cm	Δp dyn	Q cm³/sec	$\frac{Q}{\Delta p}$	$\frac{Q.l}{\Delta p}$	$\frac{Q.l}{\Delta p \cdot R^4} = a$ $\left[\frac{\pi}{8\eta}\right]$
3	1,190	292,2	9,69	152,8	15,76	4605	2296
4	0,974	296,9	21,43	152,8	7,13	2116	2351
5	0,832	133,3	16,20	138,8	8,56	1141	2381
6	0,768	295,2	53,80	152,8	2,84	838	2359
	—	235,4	41,95	152,8	3,64	856 } 821	—
	—	59,8	11,85	152,8	12,89	770	—
7	0,573	147,1	92,3	144,4	1,56	229	2133
	—	76,8	46,7	144,4	3,09	237 } 230	—
	—	70,3	44,8	144,4	3,22	226	—
8	0,391	191,3	445,0	118,0	0,265	50,6	2164
9	0,242	190,7	2658	97,0	0,0365	6,96	2030
10	0,236	194,3	2857	97,0	0,0340	6,60	2127
11	0,154	131,4	6825	62,3	0,00913	1,19	2115
12	0,103	116,2	25870	54,8	0,00211	0,245 } 0,240	2132
	—	76,9	13413	41,3	0,00308	0,236	—
13	0,0796	146,6	54666	32,4	0,00059	0,0864	2152

Wird nun dieser Wert für v in die für die sekundliche Durchflußmenge gültige Gleichung

$$Q = 2\pi \int_0^R v\, r\, dr$$

eingesetzt und diese integriert, so gelangt man zu dem nach Poiseuille genannten Gesetz

$$Q = \frac{\pi}{8\eta} \cdot \frac{\Delta p \cdot R^4}{l} \tag{2}$$

Wie O. E. Meyer[1]) zuerst herleitete, ist bei strömenden Gasen unter diesem Q das unter dem mittleren Druck $\frac{p_a + p_e}{2}$ fließende Gasvolumen zu verstehen, ebenso wie wir dies in unseren experimentellen Angaben definiert haben.

Aus der Gleichung (1) erhält man für die Geschwindigkeit v_0 in der Rohrachse ($r = 0$) den Ausdruck

$$v_0 = \frac{\Delta p \cdot R^2}{4 \eta l}$$

und damit geht (1) über in die Form

$$v = \frac{v_0}{R^2}(R^2 - r^2)$$

oder

$$v = v_0 \left\{1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right\}$$

Sie stellt die Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt nach einer quadratischen Parabel dar. Da sie gleichzeitig, wie gezeigt, die Grundlage für das Poiseuillesche Gesetz ist, so kann auch gesagt werden, daß die Gültigkeit dieses Gesetzes ein Kriterium für das Vorhandensein der quadratisch parabolischen v-Verteilung bildet.

Es muß daher im folgenden untersucht werden, ob die Konstante a in der aus der Beobachtung sich ergebenden Formel

$$Q = a \cdot \frac{\Delta p \cdot R^4}{l}$$

mit der Poiseuilleschen Konstanten $\pi/8\eta$ [vgl. (2)] identisch ist.

In dem vorliegenden Falle für Luft hat nun dieser Ausdruck $\pi/8\eta$ bei Benutzung der mit großer Genauigkeit bekannten Reibungskonstanten den Wert 2137. Vergleicht man ihn mit den beobachteten a-Werten, die in der Tab. 7 für die einzelnen Röhren zusammengestellt sind, so findet man bei den Röhren 7 bis 13 — den engen Röhren — gute Übereinstimmung, während bei den weiteren Röhren der beobachtete a-Wert größer als die Poiseuillesche Konstante $\pi/8\eta$ ist. Der Unterschied ist jedoch nicht groß.

Unser beobachteter Zusammenhang von Q, Δp, l und R ist also bei kleinen Rohrweiten genau mit dem Poiseuille-

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. S. 253. 1866.

schen Gesetze identisch. Dagegen ist die durch weitere Röhren strömende Gasmenge etwas größer als diejenige, welche jenem Gesetz entspricht.

Wir schließen daraus, daß die quadratisch parabolische v-Verteilung über den Rohrquerschnitt genau nur in Röhren, deren Radius kleiner als etwa 5 mm (für Luft) ist, vorhanden ist, und daß beim Übergang zu größeren Rohrweiten allmählich eine andere v-Verteilung auftritt. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit der im ersten Teil durchgeführten direkten v-Untersuchung, wo bei der Röhre mit dem Radius 5,73 mm ein Übergang von der quadratischen zur kubischen v-Verteilung beobachtet wurde, welch letztere sich bei den weitesten untersuchten Röhren an die beobachtete gut anlehnte.

Daß auch diese Beobachtungen keineswegs durch eine zu kleine Anlaufstrecke beeinflußt sind, zeigen die Druckmessungen an zwei voneinander entfernten Stellen der Röhren 6 und 7, die genau dieselben gesetzmäßigen Zusammenhänge ergaben.

β) Der Übergang von der wirbelfreien zur turbulenten Strömung

Wie die Kurven, die den Zusammenhang von Q und Δp graphisch darstellen, zeigen, nimmt die Durchflußmenge Q_k, welche dem Knickpunkt der Kurven entspricht, d. h. die Durchflußmenge, bei der, wie erwähnt, der Übergang von der wirbelfreien zur deutlich turbulenten Strömung stattfindet, mit abnehmendem Röhrenradius kleinere Werte an. Die Fig. 11, in der die R-Werte als Abszissen und die entsprechenden Q_k-Werte (vgl. Tab. 8) als Ordinaten aufgetragen sind, läßt Proportionalität zwischen R und Q_k erkennen, jedoch mit verschiedenen Proportionalitätsfaktoren bei den engen und den sehr weiten Röhren. Es gilt somit für die engeren und die viel weiteren Röhren die Beziehung

$$Q_k = a_1 \cdot R$$

wo aber in beiden Fällen der Proportionalitätsfaktor ein anderer ist. Die Δp-Beobachtungen an den Röhren 6, 7 und 12 zeigen, daß der Eintritt des Knickpunktes in bezug auf das Durchflußvolumen gänzlich unabhängig ist sowohl von der Länge der Meßstrecke als auch von dem Abstand des Meßortes vom Einlauf.

Nun geht nach Reynolds die laminare Strömung von Flüssigkeiten in Röhren in die turbulente über bei einer vom Röhrenradius R, der inneren Reibung η und der Dichte δ der Flüssigkeit abhängigen mittleren Geschwindigkeit (einfach aus Durchflußmenge und Rohrquerschnitt berechnet), gegeben durch den Ausdruck

$$v_{m_k} = \frac{K_T \cdot \eta}{R \cdot \delta} \tag{1}$$

die als „kritische Geschwindigkeit" bezeichnet wird.

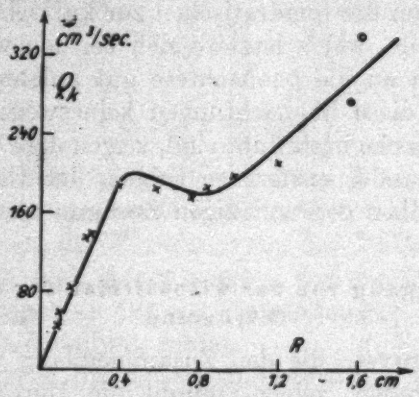


Fig. 11

Für K_T gibt Reynolds den Wert 950—1000 an. Nach den neuesten Untersuchungen des Hrn. Schiller an Wasser ergab sich für K_T der Wert 1160.

Führt man in die Gleichung (1) das „kritische Durchflußvolumen" Q_k ein, so geht dieselbe über in die Form

$$v_{m_k} = \frac{Q_k}{R^2 \pi} = \frac{K_T \cdot \eta}{R \delta}$$

oder

$$Q_k = \frac{K_T \cdot \eta \cdot \pi}{\delta} \cdot R$$

d. h. Q_k ist proportional R. Diese Beziehung zeigen auch unsere Beobachtungen an den engen und den sehr weiten Röhren (Fig. 11).

Für K_T, die man die „kritische Reynoldssche Zahl" nennt, gilt dann die Formel

$$K_T = \frac{Q_k \cdot \delta}{R \eta \pi}$$

Die folgende Tabelle enthält die K_T-Werte, die sich nach dieser Formel für die verschiedenen Rohrweiten aus den beobachteten kritischen Durchflußmengen ergeben.

Tabelle 8.

Röhren Nr.	R cm	Q_k cm³/sec	K_T
2	1,604	340	450
2′	1,55	275	368
3	1,190	208,3	364
4	0,974	198,6	424
5	0,832	188,8	472
6	0,768	175,0	473
7	0,573	183,3	665
8	0,391	188,8	1008
9	0,242	140,0	1202
10	0,236	137,2	1208
11	0,154	82,9	1119
12	0,103	57,0	1150
13	0,0796	44,4	1161

Bei der Röhre 2 ($R = 1{,}604$ cm) wurde Q_k durch Beobachtung des Salmiakfadens festgestellt, und bei der Röhre 2 ($R = 1{,}55$ cm) ergab es sich aus der Knickstelle der mittels der Druckmethode gewonnenen $v_m - r_0$-Kurve (Fig. 4).

Trägt man das auf diese Weise berechnete K_T als Funktion des Röhrenradius auf, so gelangt man zu der in Fig. 12

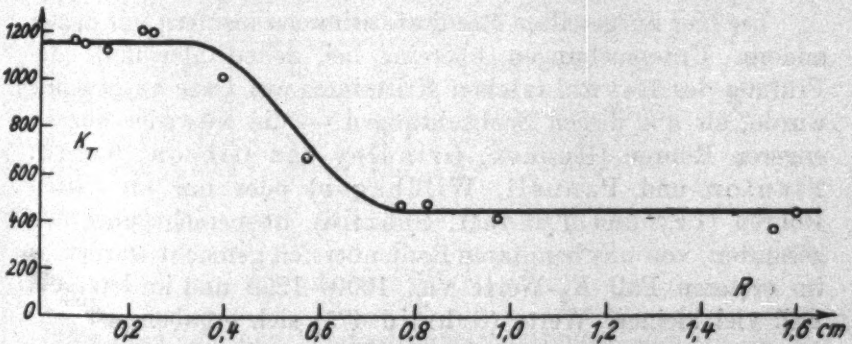


Fig. 12

gezeichneten Kurve, aus deren Verlauf zu erkennen ist, daß K_T bei den engen Röhren etwa den Wert 1150 hat, während bei großen Rohrweiten schon bei einem viel kleineren K_T-Wert (450) Abweichungen von der laminaren Strömung auftreten.

Die kritische Reynoldssche Zahl hat demnach auch bei strömenden Gasen den Wert, den Hr. Schiller bei Wasser beobachtete, aber nur in dem Radienbereich der exakten Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes.

Daß das bei den weiten Röhren beobachtete frühere Abweichen von der laminaren Strömung nicht auf eine zu kurze Anlauflänge oder auf noch nicht verschwundene, vom Einlauf herrührende Unregelmäßigkeit zurückzuführen ist, folgt:

1. aus der Übereinstimmung der kritischen Geschwindigkeiten, die bei den Röhren 6 und 7 aus den Druckmessungen nach einer Anlaufstrecke von etwa 15 und nach einer solchen von etwa 90 bzw. 130 Rohrradien erhalten wurden;

2. aus der Gleichheit der kritischen Geschwindigkeiten bei Variationen des Einlaufs der betreffenden Röhre (ohne Wattebausch, mit festem und losem Wattebausch);

3. aus dem Vorhandensein eines plötzlichen Überganges von der laminaren zur turbuulenten Strömung auch bei den untersuchten weiten Röhren, während man bei ursprünglich vorhandenen Störungen eine Verwaschung des Überganges erwarten müßte.

Bei der Strömung von Gasen durch Röhren muß also innerhalb des hier benutzten Geschwindigkeitsbereiches die Anlaufstrecke sehr klein sein (< 12 cm).

Die hier mitgeteilten Resultate stimmen insofern mit denen anderer Untersuchungen überein, bei denen gleichfalls die Prüfung des Reynoldsschen Kriteriums auf Gase ausgedehnt wurde, als aus diesen Beobachtungen — die entweder nur an engeren Röhren (Ruckes, Grindley und Gibson, Nehru, Stanton und Pannell, Wildhagen) oder nur an weiten Röhren (Fry und Tyndall, Schmid), aber nicht über den gesamten, von uns benutzten Radienbereich gemacht wurden — im ersteren Fall K_T-Werte von 1000—1200 und im letzteren Fall viel kleinere Werte (Schmid 475) sich ergaben.

γ) Turbulente Strömung

Der Verlauf der $Q - \Delta p$-Kurven ist, wie die Fig. 10 zeigt, auch nach dem Knickpunkt, d. h. bei der turbulenten Strömung innerhalb des Versuchsbereiches linear, so daß für

die Durchflußmenge der turbulenten Strömung die Beziehung angesetzt werden kann

$$Q_t - Q_k = a\,(\Delta p - \Delta p_k) \tag{1}$$

Hierin bedeutet Q_t die zu der Druckdifferenz Δp längs der Strecke l gehörige Durchflußmenge, Q_k das kritische Durchflußvolumen, Δp_k die kritische Druckdifferenz und a die Proportionalitätskonstante, deren Wert vom Röhrenradius und der Länge der Meßstrecke abhängig ist, wie die Beobachtungskurven zeigen.

Bildet man für die engen Röhren, bei denen die genaue Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes festgestellt wurde, den Quotienten

$$\frac{(Q_t - Q_k)\,l}{(\Delta p - \Delta p_k)\,R^4}$$

so erweist sich derselbe, wie aus der Tab. 9 ersichtlich ist, als annähernd konstant (b). Der Mittelwert dieser Konstanten b beträgt 534.

Tabelle 9

R	l	Q_t	Q_k	$Q_t - Q_k$	Δp	Δp_k	$\Delta p - \Delta p_k$	$\frac{(Q_t - Q_k)\,l}{(\Delta p - \Delta p_k)\,R^4} = b$ $\left[\frac{c \cdot \pi}{\eta}\right]$
cm	cm	cm³/sec	cm³/sec	cm³/sec	dyn	dyn	dyn	
0,242	190,7	220,7	140,0	80,7	13332	3809	9523	466
0,236	194,3	220,5	137,2	83,3	13475	4047	11428	451
0,154	131,4	136,7	82,9	53,8	30156	9126	21030	586
0,103	116,2	67,9	57,5	10,4	43648	26980	16668	639
0,0796	146,6	63,1	44,4	18,7	202500	73330	129170	528

Die Gleichung (1) geht daher über in die Form

$$Q_t - Q_k = b\,\frac{(\Delta p - \Delta p_k)\,R^4}{l} \tag{2}$$

Es folgt nun aus Dimensionsbetrachtungen, daß die Konstante b umgekehrt proportional der inneren Reibung η ist, so daß die rechte Seite der Gleichung (2) analog der Poiseuilleschen Gleichung geschrieben werden kann, also

$$Q_t - Q_k = \frac{c \cdot \pi \cdot (\Delta p - \Delta p_k)\,R^4}{\eta \cdot l} \tag{3}$$

Darin ist

$$\frac{c \cdot \pi}{\eta} = b = 534 \qquad \text{oder} \qquad c = \frac{1}{32}$$

Durch Einführung des Wertes für Δp_k aus der Poiseuilleschen Gleichung

$$Q_k = \frac{1}{8} \cdot \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p_k}{\eta \cdot l}$$

geht (3) über in die Form

$$Q_t = Q_k + c \frac{\pi \cdot R^3 \Delta p}{\eta \cdot l} - 8c Q_k$$

oder

$$Q_t = c \frac{\pi R^4 \cdot \Delta p}{\eta \cdot l} + (1 - 8c) Q_k$$

$$= \frac{1}{32} \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta p}{\eta \cdot l} + \frac{3}{4} Q_k$$

Führt man für Q_k den Wert ein, wie er sich nach dem Reynoldsschen Gesetz ergibt, so erhält man für die Durchflußmenge der turbulenten Strömung den Ausdruck:

$$Q_t = \frac{1}{32} \frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4}{\eta \cdot l} + 862 \frac{\pi \eta R}{\delta}$$

III. Teil

Der Widerstand kleiner Kugeln in strömender Luft

In diesem Teil der Arbeit soll das Widerstandsgesetz für kleine Kugeln in strömender Luft näher geprüft werden.

Während die Herren A. Becker[1]) und S. S. Nehru[2]) für die Bestimmung der Zahlenfaktoren in der von ihnen angegebenen Widerstandsformel einen indirekten Weg — Hr. Becker aus Widerstandsmessungen selbst mittels der Methode der kleinsten Quadrate und Hr. Nehru durch Kombination von Widerstandswerten für verschieden große Kugeln — beschritten, der zu weniger sicheren Werten führen muß, wie auch die Verschiedenheit der erhaltenen Resultate in beiden Arbeiten zeigt, war bei der vorliegenden Untersuchung durch Einführung der im ersten Teil direkt gemessenen Gasgeschwindigkeiten in den betreffenden Röhren eine sicherere Feststellung der Abhängigkeit des Kugelwiderstandes von der Geschwindigkeit, Dichte und inneren Reibung des Gases und dem Kugelradius ermöglicht.

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 863. 1907.
2) S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911.

1. Versuchsanordnung und Meßmethode

a) Beschreibung der Apparatur

Diese ist, bis auf einige hinzugekommenen Verfeinerungen, im wesentlichen mit der von den Herren A. Becker[1]) und S. Nehru[2]) benutzten identisch. Zur Erlangung des konstanten und wirbelfreien Luftstromes diente genau dieselbe Anordnung wie sie im ersten Teil beschrieben ist. Für die Ermittelung des Widerstandes hatte die Rohrwand an der Stelle der Röhre, wo die Geschwindigkeiten direkt gemessen wurden, eine etwa 9 mm weite Öffnung L (Fig. 13), durch welche

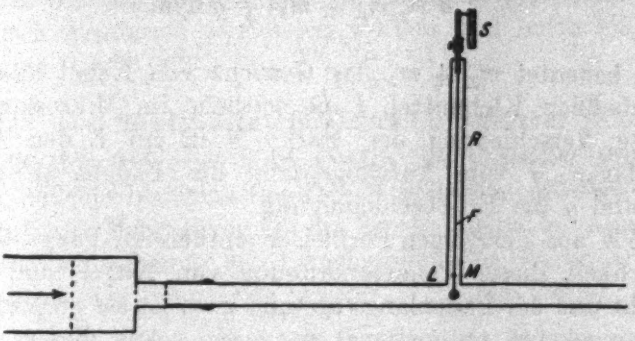


Fig. 13

die betreffenden Kugeln an einem etwa 1 m langen und sehr dünnen Glasfaden F in den Luftstrom eingeführt werden konnten. Die Öffnung wurde dann durch aufgeklebte Metallstreifen so verengt, daß nur noch ein schmaler Spalt für den ungehinderten Durchgang des Aufhängefadens übrig blieb. Die Ablenkung der Kugeln wurde an der Marke M, die gleich über der Öffnung an dem Faden angebracht war, mittels eines Mikroskops mit variabler Vergrößerung beobachtet. Der Aufhängefaden war an einer langen vertikalen, in ihrer Längsrichtung verschiebbaren Nadel befestigt, so daß durch Heben oder Senken des Fadens die Kugeln an beliebige Orte des Rohrquerschnittes gebracht werden konnten. Die Verschiebungen wurden an der Spiegelskala S abgelesen. Zum Schutz gegen äußere störende Luftströmungen war der Faden seiner ganzen Länge nach von

1) A. Becker, a. a. O.
2) S. S. Nehru, a. a. O.

einer Glasröhre R umgeben, die oben und unten dicht abschloß. Auf diese Weise vollzog sich die Ablenkung der Kugel und damit auch die Einstellung der Marke M im Mikroskop derart regelmäßig, daß noch die Zehntel der Mikroskopskala genau abzuschätzen möglich war.

Durch die die Röhre durchströmende Luft, deren Literzahl pro Stunde am Rotameter abgelesen wurde, erfährt die Kugel und das im Rohrinnern befindliche Fadenstück in der Richtung der Strömung eine Kraft, die gleich dem Widerstand ist und dargestellt wird durch die Gleichung

$$W = (m_K + m_F)\frac{l}{L}\,g \text{ dyn}$$

Darin bedeutet $m_K + m_F$ das Gewicht von Kugel und Faden einschließlich Klebmittel, l die seitliche im Mikroskop beobachtete Verschiebung der Marke M in cm L den Abstand der Marke M vom Aufhängepunkt des Fadens im gleichen Maß und g die Erdbeschleunigung.

Wie aus der obigen Formel ersichtlich ist, hängt die Empfindlichkeit dieser Pendelanordnung von Kugel- und Fadengewicht und der Fadenlänge ab, und zwar ist sie proportional L und umgekehrt proportional $m_K + m_F$. Aus diesem Grunde wurde als Kugelmaterial Aluminium und ein ziemlich langer Aufhängefaden benutzt.

Mit dieser Anordnung wurden die Kugelauftriebe in zwei Röhren verschiedener Weite gemessen, um dem Einwand, der von verschiedener Seite gegenüber dieser Meßmethode gemacht wurde, daß die Rohrwand einen merklichen Einfluß auf die Widerstandsmessung habe, entgegentreten zu können.

b) Dimensionen der Versuchskörper

Zu den Auftriebsmessungen wurden 5 Kugeln aus Aluminium benutzt, deren Dimensionen und Gewicht in der folgenden Tabelle angegeben sind.

Tabelle 10.

Kugel	1	2	3	4	5
Radius in cm	0,146	0,174	0,230	0,301	0,401
Gewicht in g	0,03442	0,05897	0,13718	0,30848	0,73198

Der Radius bzw. der Durchmesser der Kugeln wurde mit einem Schraubentaster bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen Werte sind Mittelwerte vieler voneinander unabhängigen Messungen. Vor den Ablenkungsmessungen wurden die Kugeln gut gereinigt und poliert. Zur Befestigung des Glasfadens war jede Kugel mit einer kleinen Vertiefung von einem Bruchteil eines Millimeters Durchmesser und etwa 1 mm Tiefe versehen, in der das Ende des Fadens mittels Kolophoniumkitt eingeschmolzen war. Da dieser Kitt die Vertiefung in der Kugel vollkommen ausfüllte, war eine Veränderung der Kugelform vermieden worden.

Der Glasfaden selbst war mit einer für diesen Zweck hergestellten Armbrust geschossen worden und hatte eine Dicke von etwa 0,0038 cm.

c) Einfluß von Spalt und Schutzrohr

Die Messung des Widerstandes bei variabler Spaltgröße zeigte, daß die benutzte Spaltbreite keinen merklichen Einfluß innerhalb der Meßgrenzen auf die Ergebnisse hatte. Auch erwies sich die Beobachtung der Verschiebung der Marke M keineswegs durch das Schutzrohr gestört. (Näheres Diss.)

2. Meßergebnisse

Wie in einem später folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist zur Zerlegung des gemessenen Gesamtwiderstandes in den reinen Kugel- und Fadenwiderstand die Kenntnis der Verteilung des Gesamtwiderstandes über den Rohrquerschnitt notwendig.

In diesem Abschnitt sollen nun die bei den einzelnen Kugeln an verschiedenen Querschnittsorten der 2 Röhren zu den entsprechenden Durchflußmengen mikroskopisch beobachteten seitlichen Ablenkungen der Visiermarke M mitgeteilt werden. Und zwar stellen diese Werte, die die Mittelwerte einer Reihe von Einzelmessungen sind, die Gesamtwirkung dar, die das strömende Gas gleichzeitig auf die betreffende Kugel und deren Aufhängefaden, soweit er sich im Inneren der Röhre befindet, ausübt. Der Abstand ϱ des Kugelzentrums von der Rohrachse ist in den folgenden Tabellen mit $+$ bezeichnet, wenn sich die Kugel oberhalb, mit $-$, wenn sie sich unterhalb der Rohrachse befindet.

Wir geben nur ein gekürztes Beispiel der Ergebnisse und verweisen wegen der übrigen Daten auf die Dissertation.

Röhre $R = 2{,}03$ cm.

Tabelle 11.

Q cm³/sec	$\varrho = +1{,}0$ cm K.1 Skt.	K.2 Skt.	+ 0,5 K.1	K.2	0,0 K.1	K.2	− 0,5 K.1	K.2	− 1,0 K.1	K. 2	− 1,5 K.1	K.2	− 1,7 K.1	K.2
55,5	1,5	1,0	2,1	1,7	3,2	2,3	4,4	2,9	5,4	3,4	5,0	3,0	4,6	2,8
83,3	2,3	1,6	3,5	2,8	5,3	3,8	7,2	5,0	8,9	5,8	8,3	5,0	7,6	4,5
111,1	3,1	2,3	4,9	3,9	7,2	5,1	9,8	6,6	11,7	7,8	11,0	6,8	10,1	6,0
138,9	4,3	3,2	7,3	5,6	10,5	7,3	13,4	9,3	15,8	10,3	14,7	8,9	13,4	7,9
166,6	5,9	4,3	10,2	7,6	14,2	9,9	17,7	12,1	19,9	13,1	18,6	11,3	17,0	10,0
194,4	7,9	5,9	14,2	10,1	19,1	13,0	22,9	15,5	25,0	16,4	23,0	14,0	21,2	12,5
222,2	10,2	7,7	18,0	12,9	24,0	16,4	28,3	19,1	30,1	19,9	27,7	16,9	25,4	15,0
249,9	12,9	9,5	22,6	15,8	29,3	19,9	34,0	22,9	35,6	23,6	32,6	19,9	30,0	17,6
277,8	15,3	11,8	26,8	18,8	34,3	23,4	39,4	26,7	41,0	27,2	37,4	23,0	34,3	20,4
305,5	18,1	13,7	30,9	21,7	39,3	26,9	44,7	30,3	46,3	30,8	42,0	26,0	38,5	22,9
333,2	21,0	16,1	35,1	24,6	44,4	30,6	50,0	34,4	51,9	34,8	47,1	29,4	43,1	25,8

Empfindlichkeit für:

Kugel 1: 0,003185 dyn/Skt.
Kugel 2: 0,005348 „

Röhre $R = 1{,}604$ cm.

Tabelle 12.

Q cm³/sec	$\varrho = +1{,}0$ cm K. 2 Skt.	K. 3 Skt.	+ 0,5 K. 2	K. 3	0,0 K. 2	K. 3	− 0,5 K. 2	K. 3	− 1,0 K. 2	K. 3	− 1,25 K. 2	K. 3
27,7	0,9	0,5	1,5	0,8	2,0	1,3	2,4	1,3	2,1	—	1,9	0,9
55,5	2,1	1,2	3,9	2,1	5,2	3,2	6,2	3,4	5,6	—	4,8	2,6
111,1	4,4	2,6	8,4	4,9	12,3	7,2	14,2	7,8	12,4	—	10,1	5,5
138,9	5,9	3,7	11,3	6,9	17,1	9,9	19,4	10,7	16,7	—	13,5	7,3
166,6	7,6	5,1	14,7	8,9	22,2	13,0	24,8	13,7	21,2	—	17,1	9,3
194,4	9,9	6,6	19,2	11,5	28,4	16,7	31,7	17,5	26,6	—	21,3	11,8
222,2	12,4	8,3	23,8	14,3	35,1	20,5	38,8	21,5	32,8	—	26,0	14,4
249,9	14,9	10,1	28,7	17,2	42,1	24,5	46,6	25,8	39,4	—	31,1	17,4

Empfindlichkeit für:

Kugel 2: 0,005138 dyn/Skt.
Kugel 3: 0,0120 „

Trägt man die erhaltenen seitlichen Verschiebungen der Marke M als Ordinaten und die zugehörigen Q-Werte als Ab-

szissen für jede gemessene Stelle des Rohrquerschnittes auf, so gelangt man zu Kurven, die zuerst langsam und dann plötzlich sehr stark ansteigen (vgl. Fig. 14).

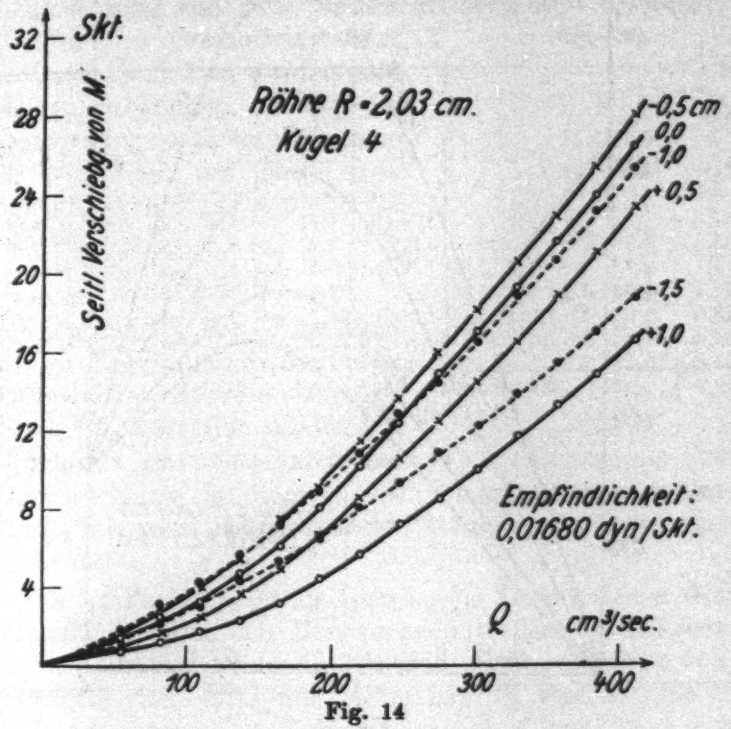


Fig. 14

3. Verteilung des Gesamtwiderstandes über den Rohrquerschnitt

Die Verteilung des Gesamtwiderstandes über den Rohrquerschnitt für bestimmte Durchflußmengen, wie sie sich aus den oben besprochenen Beobachtungskurven ohne weiteres ergibt, wird durch die Fig. 15 veranschaulicht. Man erkennt daraus, daß der Gesamtwiderstand in keiner Weise symmetrisch zur Rohrachse verteilt ist, woraus zu schließen ist, daß die Fadenwirkung, welche die Ursache der Unsymmetrie ist, auf keinen Fall vernachlässigt werden darf.

Mit wachsendem Kugelradius nimmt der beobachtete Auftrieb stark zu, während die Unsymmetrie zurückgeht, da der Fadenwiderstand einen immer kleiner werdenden Bruchteil der Gesamtwirkung ausmacht. Für ein konstantes Durchfluß-

volumen laufen diese Verteilungskurven für die verschiedenen Kugeln bei $\varrho = -R$, d. h. an der unteren Wand der Röhre

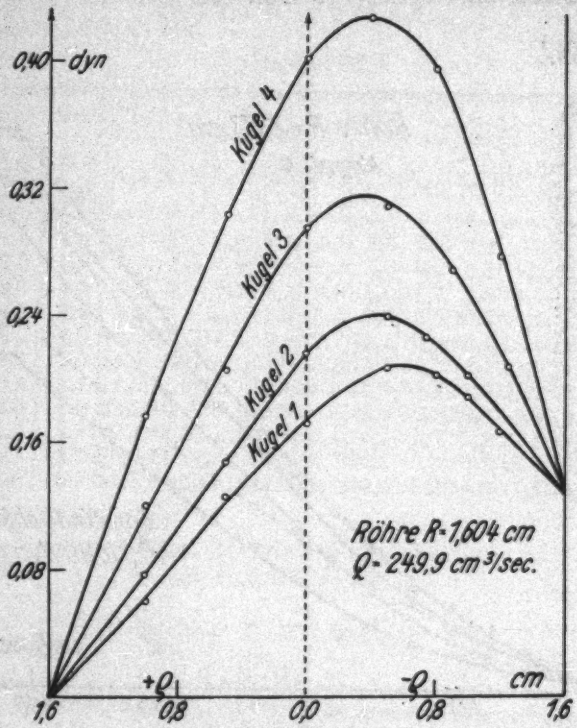


Fig. 15

zusammen, da an dieser Stelle praktisch nur noch der Fadenwiderstand in Betracht kommt, der für alle Kugeln annähernd gleich ist.

4. Ermittlung des reinen Kugelwiderstandes

Methode 1:

Zur Bestimmung des Fadenwiderstandes kann die von Hrn. Nehru[1]) mitgeteilte Methode benutzt werden, bei der vorausgesetzt war, daß die Widerstände sowohl der Kugeln, als auch von kleinen Fadenstücken in symmetrisch zur Rohrachse gelegenen Punkten gleich sind. Im ersten Teil der hier vorliegenden Arbeit wurde nun experimentell die zur Rohrachse

1) S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911.

symmetrische Verteilung der Gasgeschwindigkeit nachgewiesen, woraus die Gleichheit der Kugelwiderstände an 2 Orten, die gleichweit von der Achse entfernt sind, folgt. Damit ist die Voraussetzung von Hrn. Nehru als berechtigt erwiesen.

Um den Gesamtwiderstand in Kugel- und Fadenwiderstand trennen zu können, sei die Gesamtwirkung des Gases als Summe der Wirkungen auf Kugel und Faden betrachtet, so daß also die Beziehung gilt

$$W = W_K + W_F$$

wobei unter W_F der Widerstand des im Rohrinnern befindlichen Fadenstückes zu verstehen ist. Dieses W_F setzt sich wieder aus Wirkungen auf einzelne kleine Fadenstückchen zusammen, die infolge der ungleichen Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt verschiedene Werte haben.

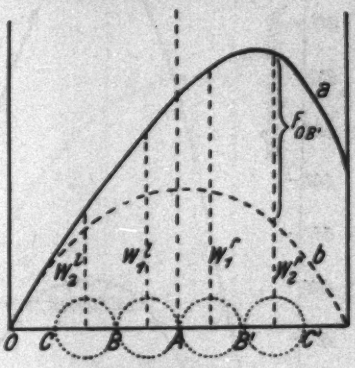


Fig. 16

In der Fig. 16 stellt die Kurve *a* die Verteilung des Gesamtwiderstandes über den Rohrquerschnitt dar. Bezeichnen wir die Gesamtwiderstände im Abstand r (Kugelradius) von der Rohrachse nach links und rechts mit W_1^l bzw. W_1^r, so gelten die Beziehungen

$$W_1^l = K_1^l + F_{0B}; \qquad W_1^r = K_1^r + F_{0A}$$

wenn der Widerstand der Kugel mit K und der des Fadens mit F bezeichnet wird. Da nach den Geschwindigkeitsmessungen im ersten Teil $K_1^l = K_1^r$ ist, so gibt die Differenz der beiden Gesamtwiderstände

$$W_1^r - W_1^l = F_{0A} - F_{0B} = F_{AB}$$

ein Maß für dem Fadenwiderstand über der Strecke $A\,B$ von der Länge des Kugeldurchmessers $2r$.

Geht man nach rechts und links um den Kugeldurchmesser weiter, so erhält man entsprechend

$$W_2^l = K_2^l + F_{OC}; \qquad W_2^r = K_2^r + F_{OB'}$$

und, da wieder $K_2^r = K_2^l$ gesetzt werden kann,

$$W_2^r - W_2^l = F_{OB'} - F_{OC} = F_{CB'} = 2F_{AB} + F_{BC}$$

Daraus kann der Fadenwiderstand über der Strecke BC bzw. $B'C'$ berechnet werden.

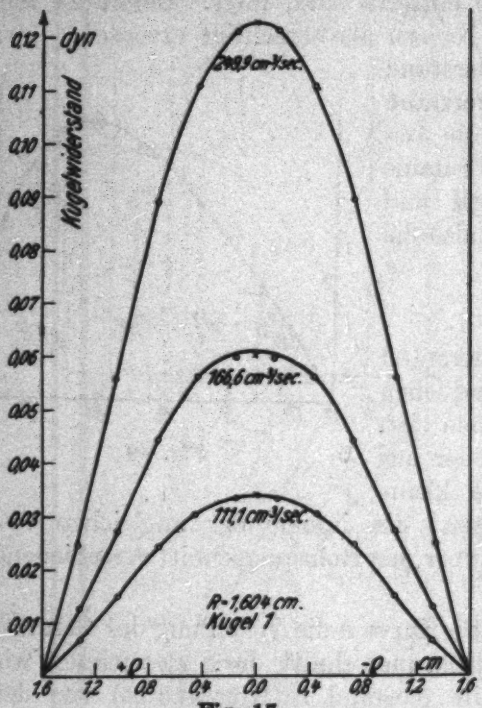


Fig. 17

Durch fortgesetztes gleiches Verfahren gewinnt man schließlich den gesamten Fadenwiderstand über den Rohrquerschnitt. Subtrahiert man an verschiedenen Querschnittsstellen von dem beobachteten Gesamtwiderstand den betreffenden Fadenwiderstand, so gelangt man zur Kurve b in der Fig. 16, welche die Verteilung des reinen Kugelwiderstandes über den Rohrquerschnitt darstellt.

Die mittels dieser Methode für die verschiedenen Durchflußmengen ermittelten reinen Kugelwiderstände sind für die Kugel 1 in der Röhre $R = 1{,}604$ cm in Fig. 17 graphisch dargestellt, während wir bezüglich der anderen Kugeln auf die ausführlichen Tabellen der Dissertation verweisen müssen.

Methode 2:

Während die Elimination des Fadenwiderstandes nach der eben behandelten Methode durch die Forderung des Fortschreitens um den Kugeldurchmesser beschränkt ist, wird der folgende Ausdruck, welchen schon Hr. Nehru[1]) nach einer dort nicht mitgeteilten Herleitung Hrn. Beckers angegeben hat, den Widerstand eines jeden beliebigen Fadenstücks angeben. Die Kurve a in der Fig. 18 stelle wieder die Verteilung des Gesamtwiderstandes über den Rohrquerschnitt

1) S. S. Nehru, a. a. O.

dar. In den zwei symmetrischen Punkten in der Entfernung $+\varrho$ bzw. $-\varrho$ von der Achse sind die Gesamtwiderstände gegeben durch die Gleichungen

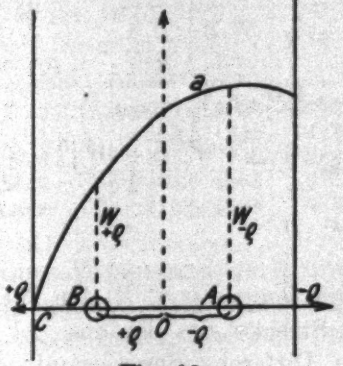


Fig. 18

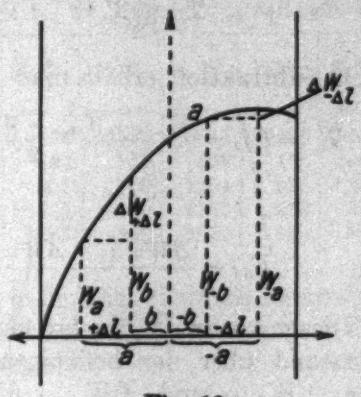


Fig. 19

$$W_{+\varrho} = K_{+\varrho} + F_{CB}; \qquad W_{-\varrho} = K_{-\varrho} + F_{CA}$$

Da $K_{+\varrho} = K_{-\varrho}$ ist, erhält man für die Differenz

$$F_{CA} - F_{CB} = F_{AB} = W_{-\varrho} - W_{+\varrho}$$

Ist der Kugelradius gleich r, so kann man dafür auch schreiben

$$2F_{(\varrho-r)} + F_{(\varrho-r)\to(\varrho+r)} = W_{-\varrho} - W_{+\varrho}$$

oder

(a) $$F_{(\varrho-r)} + \frac{1}{2} F_{(\varrho-r)\to(\varrho+r)} = \frac{W_{-\varrho} - W_{+\varrho}}{2}$$

worin $F_{(\varrho-r)\to(\varrho+r)} = F_{2r}$ an der betreffenden Querschnittsstelle ist.

Diese allgemein für beliebige Kugelradien geltende Beziehung wird der praktischen Auswertung zugänglicher, wenn man sie auf den Fall kleiner Kugeln anwendet. Dann ist $F_{2r} = 2F_r$ und die Gleichung (a) geht über in die Form:

$$F_{(\varrho-r)} + F_r = \frac{W_{-\varrho} - W_{+\varrho}}{2}$$

oder

(b) $$F_\varrho = \frac{W_{-\varrho} - W_{+\varrho}}{2}$$

worin ϱ den Abstand des Kugelzentrums von der Rohrachse darstellt.

Aus der Fig. 19 ist ohne weiteres ersichtlich, daß folgende Gleichungen bestehen:

$$F_{+a} = F_{-a} = F_a, \qquad F_{+b} = F_{-b} = F_b, \qquad F_{+\Delta l} = F_{-\Delta l} = F_{\Delta l}$$

Die Gleichung (b) auf diesen Fall angewandt, ergibt:

$$F_a = \frac{W_{-a} - W_{+a}}{2}; \qquad F_b = \frac{W_{-b} - W_{+b}}{2}$$

Durch Subtraktion erhält man

$$F_a - F_b = F_{\Delta l} = \frac{W_{-a} - W_{+a} - W_{-b} + W_{+b}}{2}$$

$$= \frac{(W_{-a} - W_{-b}) + (W_{+b} - W_{+a})}{2}$$

$$F_{\Delta l} = \frac{\Delta W_{+\Delta l} + \Delta W_{-\Delta l}}{2}$$

Dieser Ausdruck gibt für kleine Kugeln ($r \ll R$) den Fadenwiderstand über der beliebigen Strecke des Fadens Δl an, wenn $\Delta W_{+\Delta l}$ und $\Delta W_{-\Delta l}$ die Differenz der Gesamtwiderstände über der Strecke $+\Delta l$ bzw. $-\Delta l$ bedeutet.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der ersten Methode wurde mit Hilfe dieses Ausdrucks der Fadenwiderstand aus der Gesamtwiderstandsverteilung der kleinsten benutzten Kugel ($r = 0{,}146$ cm) in beiden Röhren berechnet und zur Ermittelung des reinen Kugelwiderstandes in der Rohrachse dieser Kugel und auch der anderen Kugeln angewandt.

In den folgenden zwei Tabellen sind die durch Summation der auf diese Weise berechneten Widerstände der einzelnen Fadenstücke zwischen oberer Rohrwand und Pol der Kugel erhaltenen Fadenwiderstände der in der Rohrachse sich befindlichen 5 Kugeln zusammengestellt; ferner die nach Abzug dieser Fadenwiderstände vom Gesamtwiderstand gewonnenen reinen Kugelwiderstände.

Röhre $R = 2{,}03$ cm

Tabelle 13

Q	Kugel 1		Kugel 2		Kugel 3		Kugel 4		Kugel 5	
cm³/sec	F.W. dyn.	K.W. dyn.	F.W.	K.W.	F.W.	K.W.	F.W.	K.W.	F.W.	K.W.
138,9	0,0177	0,0165	0,0171	0,0235	0,0159	0,0406	0,0145	0,0638	0,0125	0,0922
222,2	329	441	318	564	301	909	276	1444	239	2166
333,2	520	900	305	1160	477	1748	440	2780	395	4135

Röhre $R = 1{,}604$ cm

Tabelle 14

Q cm³/sec	Kugel 1		Kugel 2		Kugel 3		Kugel 4	
	F.W. dyn.	K.W. dyn.	F.W.	K.W.	F.W.	K.W.	F.W.	K.W.
55,5	0,0077	0,0150	0,0072	0,0198	0,0062	0,0311	0,0055	0,0416
111,1	183	342	172	461	155	697	136	1022
166,6	305	600	288	852	259	1301	223	1848
222,2	405	1065	375	1425	340	2120	280	3050
249,9	510	1230	485	1685	430	2510	365	3735

Diese Widerstandswerte sind in der Fig. 17 durch Kreuzchen gekennzeichnet. Wie man sieht, stimmen sie sehr gut mit den Werten der ersten Methode überein.

5. Abhängigkeit des Kugelwiderstandes von der Geschwindigkeit

Wir haben jetzt die im vorstehenden gefundenen Kugelwiderstände als Funktion der Gasgeschwindigkeit anzugeben, welche sich aus den benutzten Durchflußmengen nach den Feststellungen des ersten Teiles ohne weiteres ergibt.

Ein Bild dieses Zusammenhanges von Geschwindigkeit und Widerstand gibt die Fig. 20. Die hier gezeichneten Kurven zeigen, daß die in den zwei verschieden weiten Röhren erhaltenen Widerstandswerte der Kugel n 1—3 gut miteinander übereinstimmen, so daß hier die Ergebnisse von der jeweils benutzten Rohrweite nicht gestört sind, während die der 4. Kugel bei größeren Geschwindigkeiten divergieren. Diese bei den größeren Kugeln auftretenden Abweichungen rühren jedenfalls davon her, daß hier der Kugeldurchmesser gegenüber der Rohrweite schon so groß ist, daß über ihren ganzen Querschnitt nicht mehr mit der vollen (größeren) Achsengeschwindigkeit gerechnet werden kann und die beobachteten Widerstandswerte infolgedessen kleiner ausfallen, als dieser Geschwindigkeit entsprechen würde.

Bei der Auswertung dieser Meßergebnisse werden daher in den folgenden Abschnitten für die zwei größten Kugeln nur die Widerstandswerte verwendet, die in der weiteren Röhre gefunden wurden.

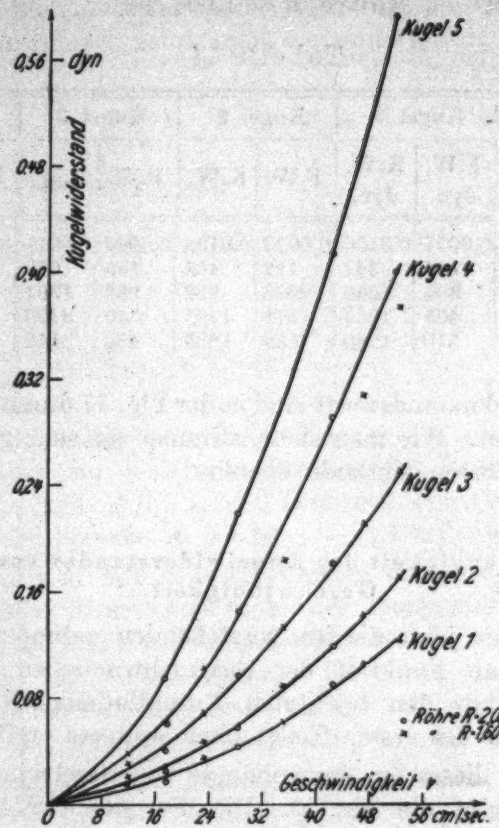


Fig. 20

6. Abhängigkeit des Widerstandes vom Kugelradius

Die aus den Kurven der Fig. 20 entnommenen Widerstandswerte der einzelnen Kugeln für bestimmte Gasgeschwindigkeiten sind in der Tab. 15 zusammengestellt.

Tabelle 15

Kugelradius	Widerstand bei einer Geschwindigkeiten			
	15 cm/sec	26 cm/sec	34 cm/sec	45 cm/sec
cm	dyn	dyn	dyn	dyn
0,146	0,0155	0,0378	0,0590	0,0955
0,174	0,0230	0,0518	0,0810	0,1300
0,230	0,0355	0,0820	0,1216	0,1950
0,301	0,0490	0,1210	0,1925	0,3160
0,401	0,0740	0,1850	0,2930	0,4690

Die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit des Widerstandes vom Kugelradius bei konstanter Geschwindigkeit ist in Fig. 21 gegeben.

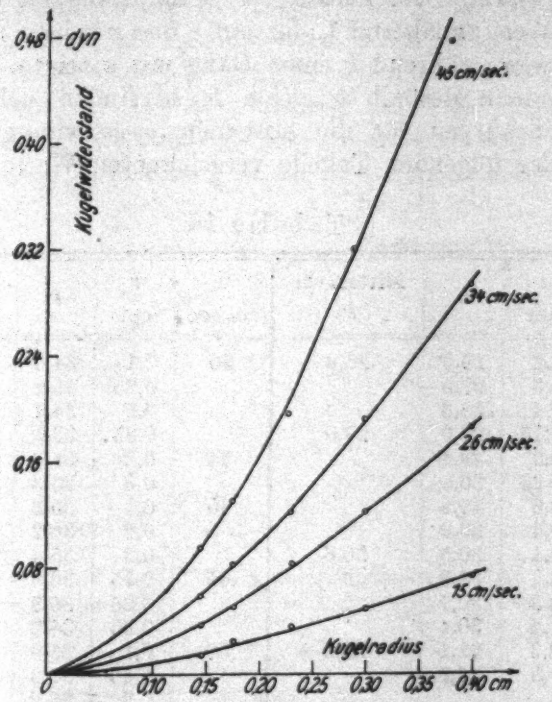


Fig. 21

7. Das Widerstandsgesetz für Kugeln

Der Verlauf der Kurven, die die Abhängigkeit des Kugelwiderstandes von der Geschwindigkeit v und dem Kugelradius r darstellen, läßt deutlich erkennen, daß der Widerstand innerhalb des hier vorliegenden Meßbereiches weder v bzw r noch v^2 bzw. r^2 proportional ist, sondern daß der Exponent von v und r zwischen 1 und 2 liegt. Der Widerstand wird somit durch die Summe des Stokesschen und des Newtonschen Gesetzes

$$W = k\,\eta\,r\,v + b\,\delta\,r^2\,v^2$$

gut darstellbar, wie zuerst von Hrn. A. Becker[1]) gezeigt,

1) A. Becker, Ann. d. Phys. 24. S. 863. 1907.

und dann von den Herren S. Nehru[1]) und W. Becker[2]) bestätigt worden ist.

Durch Kombination zweier solcher Gleichungen für verschiedene r-Werte bei konstanter Geschwindigkeit ergab sich für b der Wert annähernd 1, der mit v und r keinen merklichen Gang aufwies, während k einen Gang mit v zeigte.

Setzt man deshalb b gleich 1, so finden sich aus den Widerstandskurven für die einzelnen Geschwindigkeiten für k die in der folgenden Tabelle verzeichneten Werte.

Tabelle 16

v cm/sec	r cm	k	Mittelwert k	v cm/sec	r cm	k	Mittelwert k
10	0,2	25,0	26,9	30	0,1	34,0	34,0
	0,3	27,5			0,25	35,2	
	0,4	28,3			0,3	34,4	
15	0,15	27,0	29,0		0,35	32,5	
	0,2	29,4		34	0,2	35,6	35,4
	0,25	30,0			0,3	35,3	
	0,3	29,8		40	0,1	35,8	35,8
	0,4	29,0			0,2	36,2	
21	0,1	30,5	30,6		0,3	35,4	
	0,2	30,9		45	0,15	36,6	35,8
	0,3	30,7			0,25	36,8	
	0,4	30,4			0,35	34,2	
26	0,2	32,1	32,3	50	0,1	35,9	36,0
	0,3	32,5			0,15	37,3	
					0,2	36,2	
					0,3	34,8	

Eine genaue Berechnung dieser k-Werte setzt eine sehr genaue Kenntnis des Verlaufs der Widerstandskurven voraus, so daß kleine Unsicherheiten bei denselben die obigen geringen Schwankungen der zur gleichen Geschwindigkeit gehörigen k-Werte vollständig erklärt.

Die Größe k ist somit als vom Kugelradius unabhängig zu bezeichnen.

Trägt man k als Funktion der Geschwindigkeit auf (Fig. 22), so findet man, daß diese Größe von einem bei größeren Geschwindigkeiten konstanten Wert von etwa 36 an mit kleiner werdender Geschwindigkeit abnimmt, um sich, wie

1) S. S. Nehru, Inaug.-Dissert. Heidelberg 1911.
2) W. Becker, Inaug.-Dissert. Berlin 1913.

aus der Kurvenextrapolation leicht ersichtlich ist, bei den kleinsten Geschwindigkeiten dem Stokesschen Zahlenfaktor 6π zu nähern.

Ein Anwachsen des Reibungsfaktors k und Annäherung an einen Grenzwert mit zunehmender Geschwindigkeit ist schon von Hrn. A. Becker[1]) festgestellt und auch von Hrn. Nehru[2]) gefunden worden. Die Absolutwerte desselben werden aber in beiden Fällen erheblich größer angegeben. Wir sehen den Grund für die Abweichung in der in diesen Arbeiten noch vor-

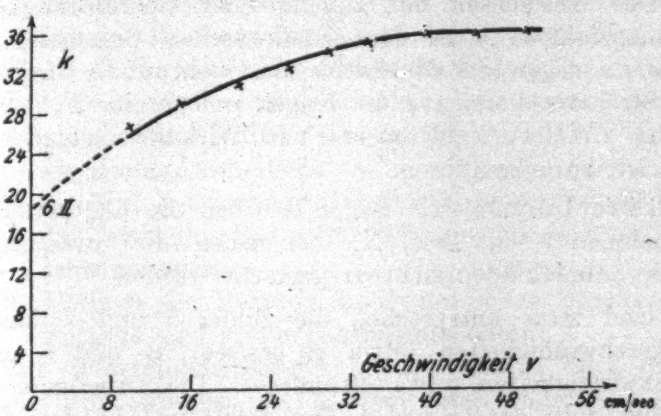


Fig. 22

handenen, geringeren Sicherheit der Geschwindigkeitsfestlegung. Denn diese wurde, wie bereits zu Beginn dieses Teils erwähnt, in beiden Arbeiten nicht direkt gemessen, sondern erst aus den beobachteten Widerstandswerten mit Hilfe der Formel rechnerisch hergeleitet, so daß geringe Unsicherheiten der Widerstandsmessung sich von erheblichem Einfluß zeigen mußte. In der Tat entsprechen die festgestellten Abweichungen der k-Werte einer Geschwindigkeitsunsicherheit von nur etwa 15 Proz., was eine noch erheblich kleinere Unsicherheit der benützten Widerstandswerte voraussetzt. Die bei großen und direkt gemessenen Geschwindigkeiten und großen Kugeln ausgeführten neueren Messungen von Hrn. W. Becker[3]) stimmen

1) A. Becker, a. a. O.
2) S. S. Nehru, a. a. O.
3) W. Becker, a. a. O.

mit unseren vorstehenden Ergebnissen auch in den Absolutwerten von k, die zwischen 25 und 40 liegen, sehr nahe überein, was anzeigt, daß der von uns festgestellte Grenzwert von k tatsächlich im weitesten Bereich bestehen bleibt.

Unsere zusammengesetzte Widerstandsformel gibt hiernach mit Berücksichtigung des Ganges von k die Widerstandsverhältnisse von Kugeln sehr verschiedener Dimensionen und über einen großen Geschwindigkeitsbereich mit großer Genauigkeit wieder.

Das Anwachsen mit zunehmender Geschwindigkeit des Reibungsfaktors k in dem Stokesschen Summand unseres Widerstandsgesetzes von 6π bis 86 ist wohl auf die Unsymmetrie der Strömungslinien um die Kugel, welche eine Folge der bei großen Geschwindigkeiten stark in Wirkung tretenden Trägheit ist, zurückzuführen.

Diese Unsymmetrie zeigen deutlich die photographischen Aufnahmen 5—8, Tafel X, bei denen die Strömungslinien durch Salmiakfäden sichtbar gemacht wurden.

Und zwar entsprechen die Bilder 5 und 7 langsamen Gasgeschwindigkeiten (etwa 10 cm/sec), 6 und 8 größeren Geschwindigkeiten (etwa 40 cm/sec). Die Aufnahmen 5 bis 7 wurden mit der Kugel 4 ($r = 0{,}301$ cm) in der Röhre 2 und die letzte mit der Kugel 2 ($r = 0{,}174$ cm) in derselben Röhre gemacht. Wie man sieht, ist die Unsymmetrie im ganzen bei den Widerstandsmessungen benutzten Geschwindigkeitsbereich, sowohl bei den großen als auch bei den kleinen Kugeln vorhanden. Die von links nach rechts, parallel zur Rohrachse verlaufenden Strömungslinien biegen ganz kurz vor der Kugel nach oben bzw. unten um, um aber erst in einer größeren Entfernung von der hinteren Fläche der Kugel wieder parallel zur Achse weiterzugehen. Direkt hinter der Kugel ruht das Gas. Es ist hier ein toter Raum vorhanden, der von den Strömungslinien kegelmantelartig umschlossen wird, wie die Aufnahmen 6 und 7, Tafel X, zeigen.

Auf diese Weise entsteht auf der vorderen Hälfte der Kugel ein Überdruck und infolgedessen eine Abweichung des Reibungsfaktors k in dem beobachteten Sinne von demjenigen Wert (6π), welcher von der Theorie unter der Annahme symmetrisch verlaufender Strömungslinien berechnet wird.

Zusammenfassung

A. Methoden der Untersuchung

1. Die Untersuchung der Gasströmung in nicht kapillaren Röhren erfolgt auf verschiedenen, unabhängigen Wegen:
   a) Direkte Geschwindigkeitsmessung über den Rohrquerschnitt.
   b) Vergleich der direkt gemessenen Achsengeschwindigkeit mit der aus dem Durchflußvolumen und der Verteilung über den Querschnitt berechenbaren.
   c) Ermittelung des Zusammenhanges zwischen Druck und Durchflußvolumen.
   d) Direkte Beobachtung und photographische Fixierung der Strömungslinien mittels Rauchfäden.
2. Zur Messung der Gasgeschwindigkeit werden 4 Methoden angegeben und kritisch untersucht:
   a) die Zweifadenmethode,
   b) die Einfadenmethode (für kleine Geschwindigkeiten),
   c) die Wellenmethode (für kleine und mittlere Geschwindigkeiten),
   d) Methode der Messung des dynamischen Druckes (für mittlere und große Geschwindigkeiten).
3. Zur Widerstandsmessung kleiner Kugeln wird durch Ablenkungsbeobachtungen die Kraftwirkung ermittelt, welche diese Kugeln in der zuvor untersuchten Gasströmung erfahren. Zur Eliminierung des Einflusses des erforderlichen Aufhängefadens werden zwei im Ergebnis gut übereinstimmende Methoden benutzt. Die Strömungslinien in der Umgebung der Kugeln werden eingehend verfolgt und photographisch festgehalten.

B. Ergebnisse

1. Die durch Salmiakfäden sichtbar gemachten Strömungslinien sind in allen Röhren in ihrer ganzen Länge und über den ganzen Rohrquerschnitt unterhalb einer für die Rohrweite charakteristischen (kritischen) Durchflußmenge streng achsenparallel (laminare Strömung).
2. In diese Strömung eingeführte Kugeln verursachen einen unsymmetrischen Verlauf der Strömungslinien in bezug auf den zur Strömungsrichtung vertikalen Kugelquerschnitt. Es deutet dies auf eine Vermehrung der aus symmetrischen Strömungslinien hydrodynamisch berechneten Reibungswirkung hin.
3. Unterhalb der kritischen Durchflußmenge wird die

Geschwindigkeitsverteilung über den Rohrquerschnitt in engeren Röhren bis etwa 0,5 cm Radius durch eine quadratische Parabel dargestellt (Poiseuillesche Strömung).

4. In diesen Fällen entspricht auch der Zusammenhang zwischen Druck und Durchflußvolumen dem Poiseuilleschen Gesetz.

5. Beim Übergang zu weiteren Röhren geht die Geschwindigkeitsverteilung in eine Parabel wachsender Ordnungszahl über. Sie entspricht bei Rohrradien von etwa 2 cm mit guter Annäherung einer kubischen Parabel.

6. Das Verhältnis des Durchflußvolumens zum Druck wächst in diesem Fall über die vom Poiseuilleschen Gesetz geforderten Werte, während gleichzeitig in Übereinstimmung damit das direkt beobachtete Verhältnis zwischen Achsengeschwindigkeit und mittlerer Geschwindigkeit auf den bei etwa kubisch-parabolischer Verteilung zu erwartenden Wert heruntergeht.

7. Die Geschwindigkeitsmessungen sind durch die volle Übereinstimmung der Ergebnisse der oben genannten drei Methoden b) bis d) sichergestellt. Die mit der erstgenannten Methode a) beobachteten Abweichungen sind durch die in der Methode liegenden, weniger einwandfreien Verhältnisse begründet.

8. Die kritische Durchflußmenge bezeichnet den Übergang von der achsenparallelen, wirbelfreien Strömung in die Wirbelbewegung, wie die Beobachtung der Rauchfäden direkt erkennen läßt, und gleichzeitig verschwindet die zuvor vorhandene Proportionalität zwischen Druck und Durchflußvolumen, was durch das Auftreten eines deutlichen Knickpunktes der betreffenden Kurve angezeigt wird.

9. Für das Auftreten der Wirbel gilt das Reynoldssche Kriterium mit der auch bei Flüssigkeiten zutreffenden kritischen Reynoldsschen Zahl ($K_T = 1150$) für alle Röhren (unter 0,5 cm Radius), deren laminare Strömung durch das Poiseuillesche Gesetz dargestellt wird (vgl. B. 3).

10. Bei weiteren Röhren tritt der Übergang in die Wirbelbewegung bei einer kleineren Durchflußmenge ein als der genannten kritischen Reynoldsschen Zahl entspräche.

11. Für die Durchflußmenge bei der Wirbelbewegung ergibt sich folgender empirischer Ausdruck:

$$Q_t = \frac{1}{32}\,\frac{\pi \cdot \Delta p \cdot R^4}{\eta\, l} + 862\,\frac{\pi\,\eta\,R}{\delta}$$

12. Es wird durch systematische Variation gezeigt, daß die vorgenannten Ergebnisse sowohl qualitativ wie quantitativ weder durch die Länge der benutzten Meßstrecke noch durch die der Anlaufstrecke beeinflußt sind.

13. Für die Auswertung der Widerstandsmessungen dient die auf Grund von direkten Geschwindigkeitsmessungen gewonnene Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt der betreffenden Röhren als Grundlage.

14. Der Luftwiderstand der untersuchten Kugeln wird durch die von Hrn. A. Becker angegebene Summenformel

$$W = k\eta r v + b\delta r^2 v^2$$

dargestellt.

15. Der Zahlenfaktor b der Formel findet sich, unabhängig vom Kugelradius und der Geschwindigkeit, gleich 1.

16. Der Reibungsfaktor k wächst, unabhängig vom Kugelradius, mit zunehmender Geschwindigkeit vom Wert 6π der hydrodynamischen Gleichung bis zu einem etwa das doppelte betragenden Grenzwert an, der bei einer Geschwindigkeit von etwa 40 cm/sec erreicht wird. Wir führen diesen Gang auf die mit wachsender Geschwindigkeit offenbar rasch sich ausbildende Unsymmetrie der Strömungslinien um die Kugeln zurück (vgl. A 3).

17. Da die hier geprüfte Widerstandsformel sich nach anderen Beobachtungen (W. Becker) auch bei Kugeln von erheblich größerem Radius und bei viel größeren Geschwindigkeiten als zutreffend erweist, und da andererseits beim Übergang zu kleineren Werten von r und v praktisch Übereinstimmung mit der Stokesschen Gleichung eintritt, so handelt es sich hier tatsächlich um einen empirischen Ausdruck weitesten Gültigkeitsbereiches für den Kugelwiderstand.

Die vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. A. Becker im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt. Ich erlaube mir, an dieser Stelle Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard für das ständige Interesse und die mannigfachen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit und Hrn. Prof. Dr. A. Becker für die mir entgegengebrachte dauernde Unterstützung und Belehrung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Physik. Inst. d. Univ., März 1926.

(Eingegangen 24. April 1926)

2. *Über Ionenstrahlen;* *von Gerhard C. Schmidt*

§ 1. Einleitung

Die vorliegende Abhandlung schließt sich eng an meine Arbeit: Über Atomstrahlen[1]) an. Mit Recht hat Hr. W. Gerlach gegen den Namen „Atomstrahlen" Einwände erhoben; er möchte diese Bezeichnung nur für parallel fliegende, elektrisch neutrale Atome reserviert halten; die von mir untersuchten Strahlen, welche aus geradlinig fortgeschleuderten, elektrisch geladenen Teilchen bestehen, bezeichnet er als *Ionenstrahlen*. Dieser Nomenklatur schließe ich mich an und demgemäß habe ich die neue Überschrift gewählt.

Wie in den vorhergehenden Arbeiten nachgewiesen, emittiert eine große Anzahl von Salzen bei verhältnismäßig niederer Temperatur (unter 400°) positive Ionen. Die Emission ist zeitlich veränderlich, sie nimmt meistens mit der Zeit zu, um nach Erreichung des Maximums zuerst schnell und darauf langsam zu fallen. Die Messung von e/m bei diesen Ionen ergab, daß diese aus Metallionen bestehen. Nur in einzelnen Fällen, bei $BaCl_2$ und $PbCl_2$, wurden in überwiegendem Maße negative Ionen ausgesandt. Ich konnte nachweisen, daß diese Erscheinungen im innigsten Zusammenhang mit den Vorgängen bei der Elektrolyse stehen: Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924. Diese Arbeit steht im engsten Zusammenhang mit meinen früheren über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen, Ann. d. Phys. 35. S. 401. 1911; 41. S. 673. 1913; 66. S. 341. 1918; 72. S. 565. 1923. Im folgenden bezeichne ich diese Abhandlungen als Abh. I, II, III und IV und die Abhandlung: Über Atomstrahlen (a. a. O.) als Abh. V.

2) W. Gerlach, Ann. d. Phys. 76. S. 106. 1925.

Die nachfolgende Untersuchung wurde unternommen, um 1. das Verhalten der Salze bei höheren Temperaturen festzustellen, 2. durch weitere Versuche den bereits in der vorigen Abhandlung gefundenen Parallelismus zwischen den Erscheinungen der Elektrolyse und der Emission der Ionenstrahlen zu erhärten, 3. die Ursache für die zeitliche Veränderlichkeit der Ströme aufzudecken und 4. den Mechanismus der Emission aufzuklären.

§ 2. Die Versuchsanordnung

Es kamen zwei Versuchsanordnungen zur Anwendung. Die Versuchsanordnung I war im wesentlichen die Abh. V S. 338 beschriebene, die aber eine Reihe von Umänderungen erfuhr. Da die Salze auf eine hohe Temperatur erhitzt werden sollten, so mußte der Platindraht, auf den die Salze aufgebracht waren, stark erwärmt werden. Hierbei erwärmte sich auch das Glasrohr, welches den Platindraht umschloß und sprang sehr häufig; es wurde daher durch ein Gefäß aus Messing ersetzt. Dasselbe war 10 cm lang und hatte einen Durchmesser von 6 cm. Oben und unten waren dünnere Rohre angelötet, in welche Glasschliffe eingekittet waren. In den oberen Teil des oberen Schliffes war ein dicker Kupferdraht eingekittet, an dem ein dünner Platindraht (Durchmesser 0,10 mm) angelötet war. Unten war an dem letzteren ein langer, dicker Kupferdraht angelötet; dieser bewirkte, daß der Platindraht stets gespannt war. Das untere Ende des Kupferdrahtes tauchte in Quecksilber und konnte so durch einen eingeschmolzenen Platindraht mit der Heizbatterie verbunden

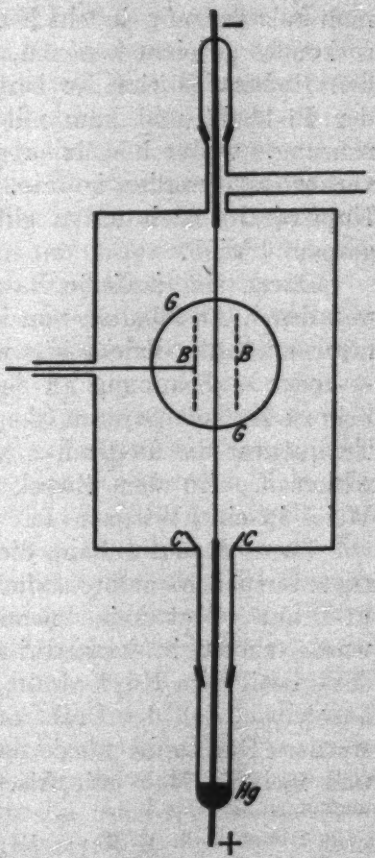


Fig. 1

werden. Das Quecksilber befand sich in einem Schliff. Da der obere Kupferdraht ebenfalls in einem Schliff befestigt war, so konnte der Platindraht leicht aus dem Gefäß entfernt werden. In der Mitte umgab den Platindraht ein kleiner Zylinder aus Drahtnetz *BB*, der gut isoliert zum Dolezalekschen Elektrometer führte. In der Mitte des Messinggefäßes befanden sich einander gegenüber zwei größere Öffnungen, die mit aufgekitteten Glasfenstern *G* bedeckt waren. Man konnte so leicht sehen, ob der Platindraht durch die Mitte des Drahtzylinders *BB* ging und nirgends berührte. Die Fenster waren so groß, daß man den Drahtzylinder, falls er verunreinigt war, herausnehmen und durch einen neuen ersetzen konnte. Bei *C* war ein kleiner Glastrichter eingekittet, der folgenden Zweck hatte. Wenn man den Platindraht herausgezogen und ihn dann, nachdem man Salz darauf gebracht hatte, wieder in den Apparat führte, so konnte es leicht kommen, daß der dicke Kupferdraht unten den Boden des Gefäßes berührte; hierdurch entspannte sich der Pt-Draht und kam mit dem Drahtzylinder *BB* in Berührung, wodurch Salz abgekratzt wurde bzw. der Draht verunreinigt werden konnte. Der Trichter bewirkte, daß der Kupferdraht nach unten glitt, so daß der Platindraht stets gespannt blieb.

Durch eine isolierte Batterie wurde der Pt-Draht erhitzt und durch Ausschalten von isoliertem Widerstand die Temperatur erhöht. Gleichzeitig wurde durch eine zweite Batterie +- oder —-Spannung an den Pt-Draht gelegt und dann von Zeit zu Zeit die Stromstärke am Elektrometer abgelesen. Die Temperatur des Pt-Drahtes wurde aus seinem Widerstand erschlossen. Zu dem Zweck war der Pt-Draht in bekannter Weise in eine Wheatstonesche Brücke eingeschaltet.[1])

Da es darauf ankam, die Salze bei höheren Temperaturen zu untersuchen, mußte dafür Sorge getragen werden, daß der Pt-Draht selbst keine nennenswerten Ströme lieferte. Er wurde zuerst in konzentrierter HNO_3 gut ausgekocht und darauf mit dem Kupferdraht verlötet. Hierbei konnte es nicht ausbleiben, daß der Draht angefaßt und dadurch verunreinigt wurde. Der Draht wurde darauf nochmals in HNO_3 getaucht und mehrere Male mit frisch destilliertem Wasser abgespült.

1) Vgl. z. B. E. Marx, Handbuch der Radiologie 4. S. 454. 1917. Artikel von O. W. Richardson.

Nach dem Trocknen mit reinstem Fließpapier wurde er in das Meßgefäß (Fig. 1) gebracht und nach dem Evakuieren stark geglüht. Nach dem Abkühlen wurde er auf seine Brauchbarkeit untersucht. Es wurde stets eine Emission von etwa 420° an gefunden, die sehr stark mit der Temperatur zunahm und nach mehrmaligem Glühen kleiner wurde, aber nie ganz verschwand. Trotz der verschiedensten Reinigungsmethoden gelang es nicht, den Draht in einen solchen Zustand zu bringen, daß er bei noch höheren Temperaturen keine nennenswerte Emission zeigte. Um nun trotzdem die Salze bei diesen höheren Temperaturen zu untersuchen, wurden verschiedene Bronsonwiderstände dem Elektrometer parallel geschaltet. Je nach der Untersuchungstemperatur wurde der passende gewählt, so daß der Ausschlag des Elektrometers Null war. Darauf wurde Salz auf den Pt-Draht gebracht und wieder erhitzt. Der jetzt einsetzende Strom zeigte die Emission des Salzes an.

Um das Salz auf den Pt-Draht zu bringen, mußte Luft in das Gefäß gelassen werden und darauf der Draht in die Höhe gezogen bzw. ganz aus dem Gefäß entfernt werden. Es erhebt sich die Frage, ob hierbei oder durch das wenn auch nur kurze Verweilen an der Luft sich der Draht nicht verunreinigt, so daß er beim Erhitzen eine stärkere Emission zeigte. Es war dies, wie eingehende Versuche ergaben, nicht der Fall.

Die Substanz wurde auf den Draht gebracht entweder durch Sublimation oder durch Hineintauchen in das gelöste oder geschmolzene Salz.

Auf den Platindraht durften nur geringe Mengen Salz heraufgebracht werden, da sonst die Temperaturmessung illusorisch wurde. Bedeckt eine größere Kruste von Salz den Draht, so nimmt zwar derjenige Teil, welcher den Draht unmittelbar berührt, die Temperatur des Drahtes an; wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Salzes ist aber die Temperatur der Oberfläche des Salzes, welche für die Emission allein in Frage kommt, tiefer als die des Drahtes und läßt sich nicht einmal angenähert schätzen. Es wurde daher, stets mit Ausnahme der Fälle, wo dies ausdrücklich betont wird, nur eine dünne Haut von Salz auf den Draht gebracht. Dies hat aber folgenden Nachteil. Bei höheren Temperaturen verdampft das Salz schnell, und dadurch entsteht die Gefahr, daß die Oberfläche des emittierenden Salzes kleiner, bzw. der Draht ganz von Salz frei wird.

Es ist einleuchtend, daß hierbei auch die Zahl der ausgesandten Ionen und damit auch die Stromstärke abnimmt. Um nun während längerer Zeit die Oberfläche konstant zu halten und dauernd größere Mengen von Salz zu untersuchen, wurde folgende *Versuchsanordnung II* angewandt. Um ein Glimmerblättchen wurde Pt-Draht von 0,1 mm Durchmesser gewickelt; durch diesen ging der Heizstrom. Über den Draht wurden zur Isolation dünne Glimmerblättchen gelegt und hierüber wurde ein allseitig, mit Ausnahme der beiden Zuleitungsdrähte für den Heizstrom, fest verschlossener, zur Erde abgeleiteter Silber- oder Platinkasten (aus dünnstem Metallblech) befestigt, der die von dem Heizdraht ausgehenden Ionen und Elektronen abfing. Auf dem Silberblech lag ein dünnes Glimmerblättchen; auf diesem befand sich das zu untersuchende Salz, dem seitwärts durch ganz dünne Ag- oder Pt-Drähte die Spannung zugeführt wurde. Auf diese Weise konnte man große Mengen von Salz untersuchen und war die Gefahr, daß sich die Oberfläche änderte, sehr klein.

§ 8. Die Emission von Ladungen

Die Versuche wurden unternommen, um, wie in der Einleitung erwähnt, zu untersuchen, wie die Salze sich bei höheren Temperaturen verhalten, d. h. um zu prüfen, ob sie auch jetzt nur +- oder sowohl +- als auch —-Ionen aussenden. Gleichzeitig sollten auch noch Salze untersucht werden, die bei niederen Temperaturen keine Emission zeigen. Zunächst kam Anordnung I zur Anwendung. Da hier wegen der großen Verdampfungsgeschwindigkeit die Drähte im Laufe der Zeit von Salzen entblößt wurden, so habe ich nur kurze Beobachtungsreihen gemacht; es ist dies kein Nachteil, da der allgemeine Verlauf der Stromstärke - Zeitkurve durch die früheren Arbeiten festgelegt ist und im allgemeinen kurze Zeiten ausreichen, um zu entscheiden, ob die Stromstärke zeitlich konstant oder inkonstant ist. Ob am Schlusse noch Salz auf dem Draht war, konnte leicht auf folgende Weise festgestellt werden. Wie im nachfolgenden bewiesen werden wird, beginnt die Emission der +-Ionen bei viel tieferen Temperaturen als die der negativen. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die +-Emission enorm zu (Abh. I S. 488). Zeigte der Draht bei einer bestimmten Temperatur keine

negative Emission, so konnte dies entweder daher rühren, daß kein Salz mehr auf dem Draht vorhanden war, oder daher, daß das Salz bei dieser Temperatur keine —-Ionen aussandte. Trat dann beim Kehren der Ladung ein Strom auf, so war sicherlich noch Salz auf dem Draht und rührte das Nichtauftreten von Strom daher, daß keine negativen Ionen emittiert wurden.

Lud man den Draht mit einem kleinen Potential z. B. 2 Volt, so gab das Elektrometer bei hohen Temperaturen, wenn die Emission der +-Ionen stark war, auch bei negativer Ladung einen +-Strom, ein Beweis dafür, daß die Anfangsenergie der +-Ionen so groß war, daß sie durch die Spannung von — 2 Volt nicht zurückgehalten wurden. Ich habe infolgedessen stets höhere Spannungen angelegt.

Von den zahllosen Salzen kommen für die vorliegende Untersuchung nur solche in Betracht, welche sich bei höherer Temperatur nicht zersetzen, da, falls dies eintritt, man nicht weiß, ob die Ladungen von den unzersetzten Salzen oder von den Umlagerungsprodukten stammen. Es fielen somit fort die früher eingehend untersuchten Cd- und Zn-Salze, da diese sich zersetzen (Abh. IV S. 574). Ferner durften die Salze sich auch nicht zu schnell verdampfen, da dann die Substanz verschwunden war, bevor man die hohen Temperaturen erreichte. Aus diesem Grunde konnte ich keine Versuche mit den Thallosalzen und CdJ_2 machen, mit dem ich früher hauptsächlich experimentiert habe. Ich habe die Halogensalze der Alkalimetalle und des Silbers, ferner KNO_3 und $NaNO_3$ untersucht. Diese lassen sich hoch erhitzen, ohne sich zu zersetzen.

§ 4. Messungen

Von den vielen Beobachtungsreihen gebe ich nur einen kurzen Auszug. In den nachfolgenden Tabellen bedeuten Z die Zeit in Minuten; diese kommt nur in Betracht, wenn über längere Zeit sich erstreckende Reihen gemacht wurden. t ist die Temperatur, A der Ausschlag, V das angelegte Potential, p der Druck, Br.-W. bedeutet Bronsonwiderstand. Das Zeichen ∞ bedeutet, daß die Ströme so stark waren, daß das Elektrometer sofort aus der Skala herausschlug.

Tabelle 1

NaCl

Br.-W. $p = 0{,}04$ mm

Z	V	t^0	A
0	+4	570	+195
2			+191
4			+117
5			+ 80
6			+ 67
8			+ 61
12			+ 60
22			+ 56
	−4		0
0	−4	925	− 19
1			− 12
2			− 8
4	+4		+341
5			+291
7			+241
12			+ 52
14	−8	990	− 30
15			− 24
17			− 19
19			− 17
23			− 14

Man erkennt aus dieser Tabelle zunächst den bekannten Abfall mit der Zeit; ferner ergibt sich, daß bei niederen Temperaturen nur +-Ionen emittiert werden. Von etwa 900° werden auch —-Ionen ausgesandt. Die Stromstärke nimmt bei diesen hohen Temperaturen sehr schnell ab, was sicherlich zum Teil von der schnellen Verdampfung der Substanz herrührt; dies wird auch durch die große Abnahme bei +-Ladung erhärtet. Es liegt die Emissionstemperatur für +-Ionen ungefähr 350° tiefer als für —-Ionen.

Tabelle 2

KCl

Br.-W. $p = 0{,}07$ mm

Z	V	t^0	A
0	+8	510	+ 48
2			+ 67
4			+ 86
6			+103
10			+141
14			+174
20			+218
24			+235

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Z	*V*	*t*°	*A*
30			+359
40			+523
	−8		0
60		580	− 37
61			− 24
62			− 14
63			− 6
64			− 4
66	+8		∞
0	−8	660	− 52
1			− 39
2			− 39
7			− 37
12			− 37
20			− 37
24	+8		∞

Hier erkennt man, daß die Emission mit der Zeit namentlich zu Beginn der Reihe stark zunimmt. In diesem Fall war der Pt-Draht in das geschmolzene Salz getaucht und hatte sich eine dicke Kruste festgesetzt. Die Wärme drang nur allmählich bis zur Oberfläche, so daß diese anfangs kälter war als am Schluß, wo schon mehr Substanz verdampft war. Hieraus erklärt sich das Steigen der Stromstärke. Bei anderen Reihen, wo nur eine dünne Schicht Salz auf dem Draht sich befand, waren die Resultate ähnlich wie bei NaCl, d. h. es trat sofort ein Fallen auf.

Auch hier erkennt man, daß anfangs nur +-Ionen emittiert werden; bei höheren Temperaturen treten hierzu auch negative Ionen in kleinerer Zahl.

Tabelle 3

LiCl

Br-W. $p = 0{,}027$ mm.

Z	*V*	*t*°	*A*	*Z*	*V*	*t*°	*A*
	+4	660	+ 0,7	0	−4	850	− 89
	−4		− 0,5	1			− 81
	+4	670	+ 4,5	2	+4		+240
	−4		− 2,5	3	−4		− 79
	+4	700	+11	7			− 70
	−4		−13,5	8	+4		+145
	+4	740	+33				
	−4		−52	9	−4		− 68

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Z	V	t°	A	Z	V	t°	A
0	−4	740	−29	11		850	− 66
1			−30	13	+4		+101
3			−30	14	−4		− 64
5			−29	19			− 56
8			−28	24			− 52
11			−24	25	+4		+ 51
12	+4		+21	29	−4		− 51
15			+12	31	+4		+ 43
20			+10	34	−4		− 49
30			+ 8	38	+4		+ 36

Das Lithiumchlorid verhält sich anders als die beiden vorhin untersuchten Salze, insofern es ungefähr gleich stark positive wie negative Ionen aussendet; es ähnelt dem $BaCl_2$ und $PbCl_2$ (Abh. V S. 347).

Tabelle 4

CsCl

Br.-W. $p = 0{,}03$ mm.

Z	V	t°	A
0	+4	520	+ 96
1			+ 94
3			+ 76
5			+ 74
10			+ 72
	−4		0
	+4	800	∞ ↯
0	−4		− 41
2			− 44
4			− 45
6			− 45
8			− 43
13			− 32
20			− 24
	+4		+294

Hier ist wieder der +-Strom viel größer als der negative; die negativen Ionen werden erst bei bedeutend höheren Temperaturen ausgesandt als die positiven.

Tabelle 5

NaJ

Br.-W. $p = 0{,}3$ mm

Z	V	t^0	A
	+20	570	+274
0	−20	750	− 61
1			− 9
2			− 3
3			− 1
	+20		∞
0	−20	820	− 51
1			− 13
2			− 10
4			− 8
	+20		∞
0	+20	570	+259
5			+259
10			+259
20			+259

Ich teile keine weiteren Tabellen für die übrigen untersuchten Salze mit, da sie nichts neues bringen. Die wesentlichen Resultate habe ich in der Tab. 6 zusammengestellt; diese enthält die neu untersuchten Salze. Die Temperatur t_1 gibt die Temperatur an, bei der +-Ladungen emittiert wurden, t_2 bezieht sich auf negative Ladungen. Diese Temperaturen sollen nur einen Überblick geben, bei wie verschiedenen Temperaturen die beiden Ionen ausgesandt werden; sie bedeuten keineswegs die tiefsten Temperaturen, bei denen eine Emission beobachtet wurde, sie beziehen sich vielmehr nur auf die Temperaturen, bei denen längere Beobachtungsreihen ausgeführt wurden. Wenn also z. B. bei CsCl unter t_1 520° angegeben ist, so bedeutet dies, daß bei dieser Temperatur die

Tabelle 6

	t_1	t_2
NaCl	580°	890°
KCl	500	580
LiCl	630	630
CsCl	520	800
KBr	560	770
LiBr	530	820
NaJ	520	770
KJ	450	670
KFl	440	760

positive Emission so stark war, daß sie zeitlich verfolgt werden konnte, und ebenso für $t_2 = 800^0$, daß bei dieser Temperatur die Emission der negativen Ionen beträchtlich war (vgl. Tab. 4). Sämtliche Temperaturangaben sind abgerundet.

KNO_3 und $NaNO_3$ sandten nur +-Ionen aus. Eine negative Emission wurde nicht beobachtet, trotzdem ich die Temperatur bis 1000° steigerte. Nach den Handbüchern der Chemie tritt bei hohen Temperaturen eine Zersetzung auf.

Mit beiden Anordnungen habe ich noch eine größere Anzahl von Versuchen mit den Halogensalzen des Silbers gemacht. Ich teile hier nur kurz die mit Anordnung II erhaltenen Resultate mit. Versuche mit Anordnung I sind in Abh. V S. 344 beschrieben. Die drei Salze sandten bei niederer Temperatur nur +-Ionen aus; beim Schmelzpunkt unter Atmosphärendruck wurde folgendes beobachtet:

AgCl (455°) + stark, — sehr schwach. Bei Erhöhung der Temperatur nahm — stärker zu.

AgBr (422°) mehr — als +; bei Erhöhung der Temperatur nahmen beide stark zu.

AgJ (552°) stark +, schwach —; bei Erhöhung der Temperatur nahm — stärker zu als positiv.

Erwähnt möge noch werden, daß bei den geschmolzenen Salzen die Ströme lange Zeit konstant waren, während sie bei den festen Salzen namentlich bei niederer Temperatur anfangs schnell und dann langsam fielen wie in den Tabb. 1 bis 5.

Qualitativ halte ich die erhaltenen Resultate für richtig; in quantitativer Hinsicht verhielten sich aber verschiedene Präparate außerordentlich verschieden. Ein AgJ-Präparat gab z. B. über den Schmelzpunkt erhitzt keine —-Ionen, dagegen sehr stark + und erst beim weiteren Erhitzen traten —-Ladungen auf. Dies Präparat verhielt sich somit anders als das oben angeführte. Die Temperaturen, bei denen die Emission begann, waren bei verschiedenen Präparaten verschieden, trotzdem diese von mir selber aus chemisch reinen Reagenzien sorgfältig hergestellt waren. Es sieht so aus, als ob minime Verunreinigungen hierbei von Einfluß sind. Die Verhältnisse liegen wohl ähnlich wie bei der Elektrolyse, was bei der vollkommenen Analogie zwischen beiden Erscheinungen nicht ver-

wunderlich ist. Wie Tubandt[1]) findet, werden die Erscheinungen bei der Elektrolyse durch ganz geringe Zusätze oder Verunreinigungen gefälscht. Es sollen daher die Versuche mit nach dem Tubandtschen Verfahren dargestellten reinen Salzen wiederholt werden.

Aus den Messungen läßt sich folgendes entnehmen:

1. *Mit wenigen Ausnahmen ($BaCl_2$, $PbCl_2$, $LiCl$) senden die Salze bei verhältnismäßig niederer Temperatur nur +-Ionen aus; bei höheren Temperaturen treten dazu —-Ionen, bis schließlich, wie die Versuche von H. A. Wilson[2]) zeigen, die Salze direkt in die beiden Ionen dissoziieren.*

2. *Die Ströme ändern sich, wie bei den früher untersuchten Salzen, mit der Zeit; entweder nehmen sie anfangs mit der Zeit zu, um nachher zu fallen oder sonst fallen sie von Anfang an mit der Zeit und zwar anfangs schnell und darauf langsam. Hierauf werde ich später noch zurückkommen.*

Die neuen Versuche bestätigen wiederum den in Abh. V S. 360 aufgestellten Satz III:

Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. nur die —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

Nach von Seelen[3]) wandert in NaCl bei 400° allein das Na-Ion; NaCl sendet bei niederen Temperaturen nur +-Natriumionen aus. $NaNO_3$ emittiert bei niederen Temperaturen nur +-Ionen, nach Joffé[4]) wandert bei der Elektrolyse allein das Kation.

§ 5. Auflockerungsgrad und Emission von Ionen

Damit ein Ion aus dem festen Salz ausgesandt wird, muß das Kristallgitter aufgelockert werden. Es liegt der Gedanke nahe, daß der Auflockerungsgrad der Emissionsfähigkeit für

1) E. Tubandt, Zeitschr. f. phys. Chem. 87. S. 522. 1914; Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 115. S. 105. 1921; Zeitschr. f. Elektrochemie 26. S. 358. 1920; 24. S. 313. 1920.

2) H. A. Wilson, Philos. Transact. Ser. A. 197. S. 415. 1901.

3) v. Seelen, Göttinger Dissertation noch nicht veröffentlicht, zitiert nach B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturw. Bd. III. S. 121 u. 126. 1924.

4) G. Joffé, Ann. d. Phys. 72. S. 461. 1920.

Ionen parallel geht; hierfür spricht, daß beide mit der Temperatur stark zunehmen. Ein genaues Maß für die Auflockerung haben wir nicht, und ebensowenig wissen wir, wie diese von der Temperatur abhängt. Als erstes rohes Maß der Auflockerung hat Hevesy[1]) den Leitfähigkeitssprung beim Erstarren angenommen; er setzt also die Auflockerung $\alpha = \frac{\lambda_{\text{flüssig}}}{\lambda_{\text{fest}}}$, wo λ die Leitfähigkeit bedeutet, unbekümmert um verschiedene Temperaturlage der Schmelzpunkte, verschiedene Zähigkeit der Schmelzen usw. Hevesy weist nach, daß die Auflockerungstendenz des Kristalls um so größer ist, je kleinere Arbeit erforderlich ist, um die den Kristall aufbauenden Ionen in den ungeladenen Atomzustand überzuführen. Chlor hat eine große Elektroaffinität, Kalium eine große Tendenz in den Ionenzustand überzugehen, das Gitter, das aus K^+ und Cl^- aufgebaut ist, hat entsprechend eine sehr kleine Auflockerungstendenz. Im festen Kaliumchlorid stehen dem Platzwechsel der Ionen sehr starke Kräfte entgegen, das Kaliumchlorid hat entsprechend auch bei hohen Temperaturen einen großen Widerstand, der am Schmelzpunkte noch fast 10000mal größer ist als im geschmolzenen Zustand. Ersetzen wir das K^+ durch Na^+, durch Th^+ oder gar mit Ag^+, so wächst der Auflockerungsgrad immer mehr. Dieselbe Wirkung hat das Ersetzen des Chlorions durch ein Brom- bzw. Jodion. Hevesy gibt folgende Tabelle.

Tabelle 7

	Auflockerungsgrad	Beginn der Emission
CsCl	—	500°
KCl	9000	500
NaCl	3000	500
NaJ	—	450
TlCl	160	410
TlBr	130	400
TlJ	95	390
AgCl	34	370
AgBr	5	360
AgJ	0,9	360

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß die Emission der Ionen bei einer um so niedrigeren Temperatur erfolgt, je größer

1) G. Hevesy, Zeitschr. f. physik. Chemie 101. S. 337. 1922.

der Auflockerungsgrad ist. Um dies zu prüfen, habe ich den Beginn der Emission möglichst genau festzustellen versucht. Als Maß für den Beginn habe ich die Temperatur gewählt, bei der meine Anordnung mit dem Bronsonwiderstand 1 mm Ausschlag gab. Es ist selbstverständlich, daß diese Wahl ganz willkürlich ist, bei geringerer Kapazität hätte man niedrigere Temperaturen erhalten. Die betreffenden Zahlen habe ich in der letzten Reihe der Tab. 7 aufgenommen; sie sind Mittelwerte aus je zwei Reihen, die aber nicht gut untereinander übereinstimmten. Wenn die Zahlen auch nicht sehr genau sind — schon allein wegen der zeitlichen Änderung der Ströme ist es nicht möglich, exakte Werte zu erhalten[1]) —, so zeigt sich doch unverkennbar ein Parallelismus. Wir können daher mit einiger Sicherheit schließen: *Je größer der Auflockerungsgrad des Kristallgitters ist, bei einer um so niedrigeren Temperatur werden die Ionen emittiert.*

Viel sicherer ist der Parallelismus zwischen der Emission und der Leitfähigkeit im flüssigen Zustand. Von Hevesy[2]) ist darauf hingewiesen worden, daß alle reinen Ionengitter eine Schmelze von übereinstimmendem Leitvermögen zwischen etwa 0,5 und 5 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ lieferten. Zeigt eine Schmelze eine wesentlich kleinere Leitfähigkeit, so nimmt er an, daß nur ein Bruchteil der Atome bzw. Moleküle als Ionen in der Schmelze und auch schon vorher im Gitter vorhanden ist. So schließt Hevesy, daß in den folgenden Gittern nur der angegebene Bruchteil als Ionen vorhanden ist.

$CdCl_2$	10^{-1}
$ZnCl_2$	10^{-2}
$HgCl_2$	10^{-3}
$SbCl_3$	10^{-4}
$AsCl_3$	10^{-5}

Führt man in den über der Schmelze befindlichen Dampf eine mit einem geladenen Elektroskop verbundene Sonde (eventuell unter Hinzufügung einer Kapazität), so verliert dasselbe in $CdCl_2$ sofort seine Ladung; etwas langsamer erfolgt die Abnahme in $ZnCl_2$, sehr langsam in $HgCl_2$; $SbCl_3$ und $AsCl_3$

1) Hierzu kommt noch der Einfluß von Verunreinigungen, vgl. S. 599.

2) G. Hevesy, Danske Videnskab. Selskab Med. III. S. 13. 1921. Vgl. auch B. Gudden, a. a. O. S. 141.

sind dagegen Isolatoren. Es gilt somit Satz IV[1]): *Die Ionenzahl im Dampf bei verschiedenen Salzen ist der Ionenzahl der entsprechenden Schmelze proportional.* Es gilt somit hier das Henrysche Gesetz. In der Schmelze befinden sich Moleküle und Ionen und ebenso im Dampf; ist die Zahl der Ionen in der Schmelze groß, dann ist ihre Zahl in der dampfförmigen Phase ebenfalls groß und umgekehrt. Quantitativ läßt sich das Gesetz nicht fassen, da die verschiedenen Schmelztemperaturen und die Löslichkeit der Ionen, die in den verschiedenen Salzschmelzen sicher eine verschiedene ist, berücksichtigt werden müssen. Satz IV weist wiederum auf die Analogie zwischen den Erscheinungen der Elektrolyse und der Emission hin.

§ 6. Zeitliche Veränderung der Leitfähigkeit

Wie aus den oben mitgeteilten und den früheren Versuchen hervorgeht, ändert sich die Stromstärke mit der Zeit und zwar beobachtet man anfangs eine Zunahme und darauf ein schnelles Fallen, das allmählich langsamer und schließlich beinahe konstant wird (vgl. z. B. Fig. 2 Abh. V S. 342). Um die bei der Emission der Ionen auftretenden Erscheinungen zu erklären, habe ich angenommen (Abh. V S. 363), daß das Kristallgitter bereits im festen Zustand bei höherer Temperatur in komplexe Aggregate zerfällt, daß also z. B. das Kristallgitter des Cadmiumjodids in Cd_nJ_{2n}-Aggregate zerfällt, die analog wie in der Lösung in Cd^+ und $(Cd_{n-1}J_{2n})^-$ dissoziieren, von denen nur das leicht bewegliche Cd^+ bei der Elektrolyse wandert und emittiert wird. Wie die Versuche (Abh. V §§ 6 und 7) beweisen, steigern Jod und Brom die Emissionsfähigkeit, Zink und Cadmium setzen sie herab. Auf Grund der obigen Vorstellung ist es nicht schwer, diese Tatsachen zu erklären. CdJ_2 löst in wäßriger Lösung oder geschmolzenem Jod. Die (Cd_nJ_{2n})-Aggregate werden durch die Komplexvalenzen zusammengehalten.

Fügt man nun einen Stoff hinzu, der Komplexe mit dem $(CdJ_2)_n$ zu bilden vermag, wie Jod, so werden die Komplexvalenzen des Salzes sich nicht mehr gegenseitig sättigen,

---

1) Im Anschluß an Satz I, II und III von Abh. V nenne ich diese Gesetzmäßigkeit Satz IV.

sondern sich an dem Jod betätigen. Es zerfällt somit das Komplex durch Aufnahme von Jod nach dem Schema:

$$[(CdJ_2)_{n/2}(CdJ_2)_{n/2}] + J_4 = 2(CdJ_2)_{n/2}J_2 .$$

Indem jedes einzelne Aggregat $(CdJ_2)_{n/2}J_2$ in Cd^+ und den negativ geladenen Rest zerfällt, entstehen doppelt so viel Ionen, damit nimmt die Leitfähigkeit zu und ebenso die Emissionsfähigkeit.

Diese Hypothese ist durch die Versuche von H. Bruns[1]) bestätigt worden; derselbe fand, daß Jodzusatz die Leitfähigkeit von wäßrigen KJ-Lösungen stets herabsetzt; in diesem praktisch vollkommen dissoziierten Salz bildet sich nach Hinzufügen von Jod das Ion J_3^- bzw. J_5^-, die wegen ihrer geringen Beweglichkeit die Leitfähigkeit vermindern. Bei Cadmiumjodidlösungen nimmt dagegen die Leitfähigkeit nach Jodzusatz stets zu, was nur durch Zunahme der Zahl der Ionen erklärt werden kann, entsprechend der obigen Hypothese. Wie neuere, noch nicht veröffentlichte Versuche gezeigt haben, wird auch in alkoholischen Lösungen von NaJ, KJ usw. die Leitfähigkeit nach Jodzusatz größer, was wie bei CdJ_2 nur so erklärt werden kann, daß Jod die Ionenzahl vergrößert. Wenn nun beim Erhitzen von Cadmiumjodid Cd-Ionen entweichen, entsteht überschüssiges Jod (vgl. Abh. IV S. 16), das nach dem vorhergehenden die Zahl der Ionen vermehrt, und damit muß auch nach dem Henryschen Gesetz die Zahl der Ionen im Dampfe zunehmen. Hiermit ist die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit beim CdJ_2 erklärt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den anderen Halogensalzen des Cd und den Salzen der übrigen Metalle. Allerdings sind sie bei diesen verwickelter, insofern als gleichzeitig eine Zersetzung eintritt, wie meine Dampfdruckmessungen beweisen (Abh. IV S. 574).

Es kommt jetzt noch darauf an, die zeitliche Abnahme zu erklären. Diese kann von folgenden Ursachen herrühren:

1. Zersetzung des Salzes.
2. Abnahme der Oberfläche infolge Verdampfung.
3. Polarisation.

1. Die Abnahme der Leitfähigkeit tritt auch bei Salzen auf, die sich nicht zersetzen; es kann daher die Zersetzung bei

1) H. Bruns, Zeitschr. f. Physik 34. S. 751. 1925.

der Abnahme eine Rolle spielen, aber keineswegs kann die Abnahme hierauf allein zurückgeführt werden. Da die Erscheinungen bei den sich zersetzenden Salzen so verwickelt sind, daß sie sich nicht übersehen lassen, sollen im folgenden nur Salze berücksichtigt werden, welche sich auch bei höheren Temperaturen nicht umlagern, wie CdJ_2, AgJ, ThJ, NaCl, KCl usw.

2. Es ist zweifellos, daß bei manchen Versuchen mit Versuchsanordnung I das Salz verdampft, wodurch größere Teile des Erhitzungsdrahtes von Salz frei werden und infolgedessen keine Ionen aussenden. Mit der Dauer der Erhitzung nimmt dann der Strom ab, aber man beobachtet auch die zeitliche Abnahme des Stromes bei Versuchsanordnung II, wo sehr viel Salz zugegen war und die Oberfläche sich während der Dauer des Versuches kaum änderte. Bei meinen Versuchen in Abh. IV S. 575, wo der gesättigte Dampf an einer Sonde vorbeigeleitet wurde, wo also die Sonde dauernd mit gesättigtem Dampf in Berührung stand und das Kleinerwerden der Oberfläche keine Rolle spielt, tritt auch die zeitliche Abnahme auf. Somit kann die Abnahme der Oberfläche nicht die eigentliche Ursache des zeitlichen Kleinerwerdens der Leitfähigkeit sein.

3. Diese erklärt sich vielmehr auf Grund meiner Vorstellung über die Komplexaggregate. Das Cadmiumjodid z. B. dissoziiert in das leicht bewegliche Cd^+ und in das unbewegliche $(Cd_{n-1}J_{2n}^-)^-$. Wenn das Cd-Ion entweicht, bleibt der Rest negativ geladen zurück. Nur die Anionen, welche die +-Elektrode unmittelbar berühren, können ihre Ladung abgeben. Da es eine geraume Zeit dauert, bis diese an der Elektrode liegenden Aggregate weiter dissoziieren, so ist die Elektrode von einer schlecht leitenden Schicht umgeben. Die übrigen Anionen sind unbeweglich und können daher ihre Ladungen an die Elektroden nicht abgeben. Sie ziehen die Cd^+-Ionen an, die infolgedessen nicht so leicht entweichen können. Je länger der Versuch dauert, um so größer wird die unbewegliche Anionenschicht, um so stärker werden die +-Ionen angezogen, d. h. die Stromstärke nimmt immer mehr ab, bis schließlich ein Gleichgewicht eintritt, wie es auch die Versuche zeigen. Wir haben es hier also mit einer Art von *Polarisation* zu tun. Ist diese Erklärung richtig, so muß im geschmolzenen Zustand,

wo auch die Anionen beweglich sind, die Leitfähigkeit konstant sein; tatsächlich zeigen dies die Versuche (vgl. S. 598).

§ 7. Mechanismus der Emission

Die Versuche haben gezeigt, daß die Salze im allgemeinen bei niederen Temperaturen +-Metallionen aussenden; bei höheren Temperaturen treten dann noch —-Ionen hinzu, bei noch höheren Temperaturen dissoziieren die Salze vollständig. Bei niederen Temperaturen dissoziiert der Dampf nicht —, es müßten ja sonst auch —-Ionen auftreten, vielmehr emittiert allein das feste Salz. Ich habe die Erscheinungen darauf zurückgeführt, daß das Kristallgitter in komplexe Aggregate zerfällt, die in das leicht bewegliche Metallion und den schwer beweglichen Rest dissoziieren. In vieler Hinsicht deckt sich diese Vorstellung mit der von Smekal[1]), der annimmt, daß selbst ideale wirkliche Kristalle Poren aufweisen. Zerfällt das Kristallgitter in größere Aggregate, wie ich annehme, dann müssen sich zwischen denselben Porengänge bilden.

Es erhebt sich die Frage, wie ist auf Grund der Smekalschen oder meiner Hypothese die Tatsache zu erklären, daß selbst in regulären Kristallen nur die eine Ionensorte wandert und die andere unbeweglich ist oder mit anderen Worten, warum das komplexe Aggregat z. B. Na_nCl_n in Na^+ und $(Na_{n-1}\,Cl_n)^-$ zerfällt und nicht im gleichen Maße in Cl^- und $(Na_nCl_{n-1})^+$. Smekal meint, daß die Unbeweglichkeit der einen Ionensorte dadurch zustande kommt, daß die Ionen dieses Vorzeichens an den Porenoberflächen stets Gelegenheit finden, durch chemische Bindung festgelegt zu werden, bevor sie merkliche Wegstrecken zurückgelegt haben. Eine Erklärung ist dies nicht, denn es wird kein Grund angegeben, weswegen z. B. die Halogene an der Porenoberfläche chemisch gebunden werden, während das Na emittiert wird. In einem regulären Kristall ist das Umgekehrte ebenso wahrscheinlich. Im folgenden soll hierfür die Erklärung gegeben werden.

Es erhebt sich zunächst die Frage, dürfen wir annehmen, daß das Kristallgitter in komplexe Aggregate zerfällt. Da sich in wäßriger Lösung trotz der großen dissoziierenden Kraft des Wassers größere Aggregate, wie Cd_5J_{10}, befinden, so müssen diese in der Schmelze erst recht vorhanden sein. Da sich die

1) A. Smekal, Physikal. Zeitschr. 26. S. 707. 1925.

Schmelze in bezug auf Leitfähigkeit und Emission analog verhält, wie das feste Salz, so müssen auch in dem Kristallgitter bei höherer Temperatur Aggregate vorhanden sein. Die Annahme liegt nahe, daß bei sinkender Temperatur die Aggregate immer größer werden, indem die einzelnen sich miteinander vereinigen, bis schließlich das Gitter aus einem Molekül besteht.

Man kann nun die Frage aufwerfen, welchem Element die komplexbildende Kraft hauptsächlich zugeschrieben werden muß, dem Cadmium oder dem Jod. Das Cd kann nicht in Frage kommen, denn sonst müßten komplexe Ionen in den Lösungen aller Cadmiumsalze auftreten, sie fehlen aber z. B. bei $Cd(NO_3)_2$. Es kommen somit für die komplexbildende Kraft hauptsächlich das Jod und in geringerem Maße die übrigen Halogene in Betracht. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, daß das Jodion mit dem Jodmolekül die komplexen Ionen J_3^-, J_5 usw. bildet.

Komplexe Aggregate, wie bei den Cd-, Zn- und Ba-Salzen sind in Lösung bei den Halogensalzen des Na, Ka, Li, Cs nicht nachgewiesen worden. Es erhebt sich die Frage, dürfen wir bei diesen annehmen, daß die Schmelze und das Kristallgitter derartige Komplexaggregate enthalten. Daß diese Salze auch eine komplexbildende Tendenz haben, beweist die Tatsache, daß sie leicht komplexe Doppelsalze bilden. Gewöhnlich schließt man so: das $PtCl_4$ z. B. hat ein großes Bestreben Komplexe zu bilden und daraus resultiert die Verbindung K_2PtCl_6. Dieser Schluß ist aber nicht exakt. Offenbar müssen, damit die Verbindung K_2PtCl_6 zustande kommt, *beide* Komponenten das Bestreben haben, Komplexe zu bilden. Ist dies der Fall, so müssen sich, ähnlich wie beim CdJ_2, unter geeigneten Versuchsbedingungen z. B. in der Schmelze auch innere Komplexe K_nCl_n bilden. Auch hier muß ähnlich wie beim Cadmiumjodid hauptsächlich dem Halogen die komplexbildende Kraft zugeschrieben werden. Die direkten Beobachtungen bei den Zn-, Cd- und Ba-Halogensalzen beweisen, daß diese Salze komplexe Aggregate enthalten, bei den übrigen Halogensalzen sprechen chemische Tatsachen ebenfalls entschieden zugunsten derselben Auffassung.

Das Jod, bei dem die komplexbildende Kraft am größten ist, vermag Moleküle anzulagern und so Ionen, wie J_3, J_5 zu bilden. Es liegt nahe anzunehmen, daß das Jodion auch anders-

artige Moleküle zu binden vermag; unter geeigneten Versuchsbedingungen wird also z. B. das infolge Dissoziation aus KJ stammende J-Ion sich mit dem Molekül KJ zu $(KJ_2)^-$, $(K_2J_3)^-$ usw. verbinden, d. h. es zerfällt das Aggregat K_nJ_n in K^+ und $(K_nJ_{n+1})^-$. Der Grund, weswegen das negative Ion in der überwiegenden Anzahl von Fällen nicht emittiert wird, liegt somit in der viel größeren komplexbildenden Kraft dieses Ions. Bei höherer Temperatur nimmt, wie alle Versuche zeigen, die komplexbildende Kraft ab; jetzt entweichen auch —-Ionen und schließlich dissoziiert bei noch höheren Temperaturen das Salz vollständig.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, auch bei den Halogensalzen der Alkalimetalle in Lösungen Komplexe nachzuweisen; derartige Versuche sind in meinem Laboratorium im Gange.

Bei einigen wenigen Salzen wandert auch das —-Ion und wird dieses ebenfalls emittiert. Es muß somit in diesem Falle die Dissoziation anders vor sich gehen als bei der weit überwiegenden Anzahl der Salze. Es ist möglich, daß diese Erscheinung mit dem Gitteraufbau im Zusammenhang steht; da aber hierüber nichts bekannt ist, ist es verfrüht, hierüber eine Hypothese aufzustellen.

Auf den Mechanismus des Zusammenbrechens des Kristallgitters, der mit zahlreichen anderen Erscheinungen in Zusammenhang steht, hoffe ich in kürzester Zeit eingehend zurückzukommen.

Die zu den Versuchen benutzte Pumpe verdanke ich der *Helmholtz-Gesellschaft* und das zur Temperaturmessung angewandte Galvanometer der *Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft*. Hierfür möchte ich beiden Gesellschaften meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ergebnisse

1. NaCl, KCl, CsCl, KBr, LiBr, NaJ, KJ, KFl, AgCl, AgBr, AgJ senden bei verhältnismäßig niederer Temperatur (etwa 500°) nur +-Ionen aus; bei höherer Temperatur treten dazu negative Ionen, bis schließlich bei den höchsten Temperaturen das Salz direkt in die beiden Ionen dissoziiert.

2. LiCl emittiert ungefähr gleich stark +- wie —-Ionen.

3. Die Ströme sind zeitlich veränderlich, man beobachtet vielfach zuerst ein kurz andauerndes Steigen, darauf ein schnelles Fallen, bis schließlich sich ein Gleichgewicht ein-

stellt. Die Kurven verlaufen analog wie bei den früher von mir untersuchten Cd-, Zn-, Fe- usw. Halogensalzen.

4. Die Versuche bestätigen den früher gefundenen Satz: Diejenigen Salze, bei denen nur die +-Ionen bzw. —-Ionen wandern, senden ausschließlich bei dieser Temperatur +- bzw. —-Ionen aus. Überwiegt bei der Elektrolyse die Wanderungsgeschwindigkeit des einen Ions, so werden überwiegend die schneller wandernden Ionen bei dieser Temperatur emittiert.

5. Mit einigem Vorbehalt wird nachgewiesen, daß die Emission der Ionen bei einer um so niedrigeren Temperatur erfolgt, je größer der Auflockerungsgrad des Kristallgitters ist.

6. Die Emission von Ionen bei verschiedenen Salzen ist der Anzahl der Ionen in der entsprechenden Schmelze proportional.

7. Die zeitliche Zunahme der Stromstärke rührt von der mit der Erhitzungsdauer sich in dem festen Salz anreichernden Menge von Halogen her; das letztere sprengt die großen Aggregate, die dann weiter dissoziieren.

8. Die zeitliche Abnahme der Leitfähigkeit wird auf Polarisation zurückgeführt. Die unbeweglichen negativen Ionen bilden im Lauf der Zeit eine immer dicker werdende Schicht und ziehen mit einer immer größer werdenden Kraft die sich aus dem Salz lösenden +-Ionen an; infolgedessen nimmt die Zahl der emittierten Ionen und damit die Stromstärke ab.

9. Es wird der Mechanismus der Emission besprochen. Die Tatsache, daß bei niederen Temperaturen nur +-Ionen ausgesandt werden, wird auf die komplexbildende Kraft der Halogene zurückgeführt, die infolge dieser Kraft an dem unzersetzten Salzmolekül haften und infolgedessen nicht emittiert werden können.

Münster i. W., Physikalisches Institut, April 1926.

(Eingegangen 15. April 1924)

3. *Die Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper;* von *Ernst Homma*

(Gekürzte Prager Dissertation)

1. Einleitung

Die Theorie Rutherfords[1]) über den Bau und die Struktur der Atome fand eine experimentelle Bestätigung in den Untersuchungen von H. Geiger und E. Marsden[2]) über die Vorgänge beim Durchgang von α-Strahlen durch dünne Folien fester Körper. Diese Untersuchungen wurden nach zwei Richtungen durchgeführt, je nachdem sich die Ablenkung des α-Teilchens aus seiner ursprünglichen Richtung als das Resultat eines einzigen Zusammenstoßes mit einem Atom der streuenden Substanz darstellte (Einfachstreuung), oder durch mehrere wiederholte Ablenkungen hervorgerufen wurde (Vielfachstreuung). Hierbei ergab sich bei der letztgenannten Art der Streuung der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel umgekehrt proportional der dritten Potenz der Geschwindigkeit der α-Strahlen und annähernd proportional der Dicke der streuenden Folie.

In Hinblick auf diese Tatsachen erschien es interessant, zu untersuchen, ob beim Durchgang von Kanalstrahlen durch Folien etwa analoge Gesetze für die Streuung existieren und ob sie eine Beziehung zu den von H. Geiger gefundenen Gesetzen für α-Strahlen haben. Schon früher waren von H. Rausch v. Traubenberg[3]) qualitative Untersuchungen über die Streuung von inhomogenen Wasserstoff-Kanalstrahlen angestellt worden.

Er fand, daß der Streuungswinkel der Kanalstrahlen mit wachsender Geschwindigkeit rasch abnahm. Deshalb wurde

1) E. Rutherford, Phil. Mag. 21. 1911.
2) H. Geiger u. E. Marsden, Wiener Berichte. 1912.
3) H. Rausch v. Traubenberg, Göttinger Nachrichten. 1914.

mir von Hrn. Prof. Rausch v. Traubenberg die Aufgabe gestellt, diese Verhältnisse quantitativ an homogenen Wasserstoff-Kanalstrahlen zu untersuchen und zwar in bezug auf die

1. Abhängigkeit des wahrscheinlichen Streuungswinkels von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, und die

2. Abhängigkeit des wahrscheinlichen Streuungswinkels von der Dicke und dem Material der streuenden Substanz.

2. Methode

Homogene Wasserstoff-Kanalstrahlen wurden auf die streuenden Metallfolien bekannter Dicke fallen gelassen. Um die Zahl der unter einem bestimmten Winkel gestreuten Kanalstrahlen festzustellen, erwies sich zunächst die Verwendung eines Faradayzylinders ungeeignet, weil in den Folien Umladungen der Kanalstrahlen stattfinden. Auch die Verwendung einer Thermosäule war bei der geringen Intensität der gestreuten Kanalstrahlen nicht angängig. Als geeignete Methode erwies sich die photometrische Ausmessung der auf einem Zinksulfidschirm unter verschiedenen Winkeln erzeugten Fluoreszenz. Ein solcher Schirm wurde hinter die Goldfolie gestellt (vgl. Versuchsanordnung), und die Helligkeit verschiedener Flächenelemente in bekanntem Abstande vom Zentrum verglichen. Die Berechtigung dieser Methode geht aus den Untersuchungen von Rüchardt[1]) hervor.

Die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen nach dem Austritte aus der Folie ist nach Untersuchungen von Rausch-Traubenberg und J. Hahn[2]) im wesentlichen unverändert. Nur ein kleiner Bruchteil der Kanalstrahlen besitzt eine verminderte Geschwindigkeit, worauf aber in der vorliegenden Arbeit keine Rücksicht genommen wurde, da anzunehmen ist, daß dieser Fehler das Resultat nicht wesentlich beeinflußt.

3. Versuchsanordnung

a) Erzeugung und Zerstreuung des Kanalstrahles

Die in Fig. 1 skizzierte Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie sie von Rausch-Traubenberg und J. Hahn[3]) verwendet wurde. Die Entladungsröhre R war ein

1) Rüchardt Annalen 1915. S. 838—843.
2) Rausch-Traubenberg u. J. Hahn, Ztschr. f. Phys. 1922.
3) Traubenberg u. Hahn, a. a. O.

25 cm langes Porzellanrohr. Die Anode A wurde zwecks Kontrolle der Entladungserscheinungen in eine Glaskappe eingeschmolzen, die über das Porzellanrohr geschoben und mit ihm verkittet wurde. O ist die kapillare Verbindung mit der Wasserstoffnachströmung. Der Entladungsraum wurde durch eine Cencoölpumpe evakuiert und stand mit ihr mit der durch die Kathode K gebohrten Kanüle L_2 in Verbindung. Die Kathode war geerdet. Durch die zentrale Bohrung L_1 gelangten die Kanalstrahlen in den Ablenkungsraum M. Er bestand aus einem flachen Messingkasten von 8 cm Länge und 5,5 cm Breite und war zwischen den Polschuhen eines starken Elektromagneten M_1 gefestigt. Die Erregung des letzteren wurde so gewählt, daß nur die geladenen Wasserstoffatome

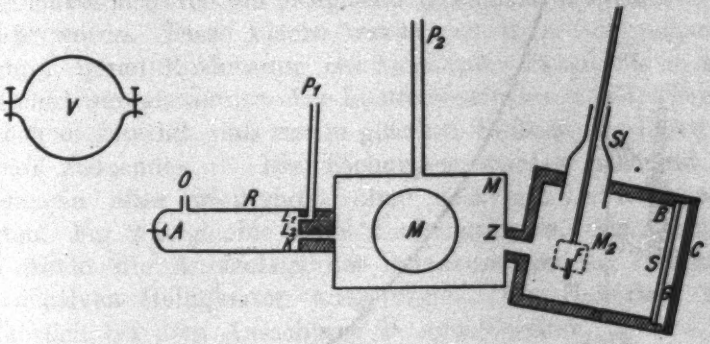


Fig. 1

durch die Öffnung Z in den Beobachtungsraum B gelangen konnten. Dieser bestand aus einem Messingzylinder von 6 cm Durchmesser. In dem Schliff Sl war eine Blende drehbar befestigt, welche die streuende Folie F trug. Die Kanalstrahlen fielen senkrecht auf diese Folie auf. M_2 war ein kleiner Hilfsmagnet, der die in der Folie erzeugten Sekundärelektronen ablenkte, ohne den Gang der Kanalstrahlen zu beeinflussen. Durch eine Quecksilberdiffusionspumpe (Patent Schirmann) wurden Ablenkungs- und Beobachtungsraum auf geringerem Druck gehalten als der Entladungsraum. Schädliche Quecksilberdämpfe wurden ausgefroren. Den Abschluß des Beobachtungsraumes bildete ein Zinksulfidschirm S, der von den auffallenden Kanalstrahlen zur Fluoreszenz erregt wurde. Die Entfernung des Schirmes von der streuenden Folie betrug 25 mm. Die Glasplatte G schloß schließlich den Zylinder des

Beobachtungsraumes luftdicht ab. Während der Messungen konnte durch eine radial verschiebbare Blende C jede beliebige Stelle des Schirmes ausgeblendet werden.

b) Messung der am Zinksulfidschirm auftretenden Helligkeiten

Da nach den unter 2 erwähnten Untersuchungen von Rüchardt die auf dem Zinksulfidschirm von den Kanalstrahlen hervorgerufene Helligkeit, innerhalb derselben Ge-

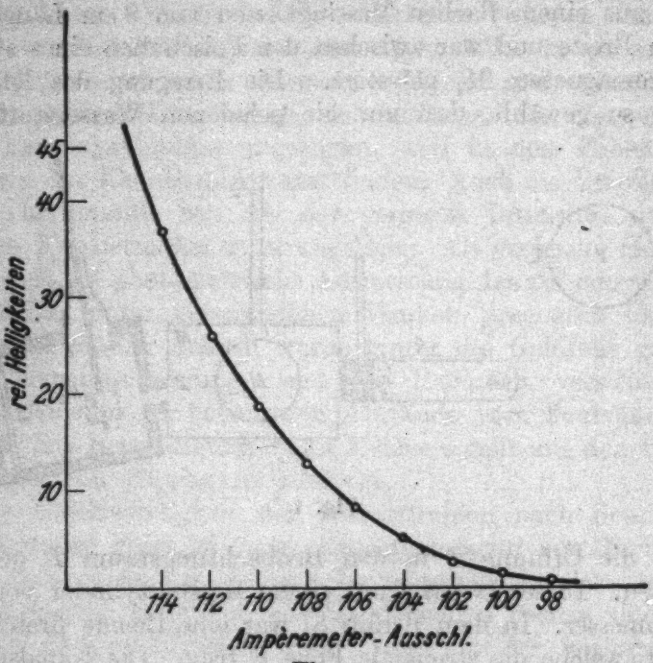


Fig. 2

schwindigkeit proportional der auftreffenden Zahl der Teilchen ist, so gab die Helligkeit an verschiedenen Stellen des Schirmes ein Maß für die Zahl der unter den entsprechenden Winkeln gestreuten Kanalstrahlenteilchen. Wegen der geringen Helligkeiten, die sich insbesondere bei größeren Streuungswinkeln bemerkbar machten, mußte zunächst eine besonders lichtstarke Photometeranordnung adaptiert werden. Es war im wesentlichen ein Lummer-Brodhun-Photometer, bestehend aus einem lichtstarken Objektiv (Öffnung 1:2), das das innere Feld des Würfels beleuchtete, während das Außenfeld durch eine regu-

lierbare Vergleichslampe erhellt wurde. Um den Farbton des Vergleichslichtes möglichst dem des Zinksulfidschirmes anzupassen, wurde ihr ein entsprechendes Grünfilter vorgeschaltet. Die Vergleichsfelder des Lummer-Brodhun-Würfels wurden mittels einer Lupe betrachtet, vor der sich eine kleine Blende zum Ansetzen der Pupille befand. Die relative Helligkeit wurde indirekt aus der Stromstärke in der Vergleichslichtquelle ermittelt. Sie wurde mit einem hochempfindlichen Weston-Normal-Milliamperemeter gemessen.

c) Photometereichung

Um das Photometer zu eichen, wurde der Fluoreszenzschirm durch eine kleine diffuse Fläche gleicher Größe ersetzt, deren Farbton durch ein geeignetes Grünfilter dem Schirm angepaßt wurde. Diese Fläche wurde von einer Glühlampe beleuchtet, deren Entfernung bei konstanter Belastung meßbar verändert werden konnte. Die Lichtintensitäten bei der Eichung wurden so gewählt, daß sie im gleichen Meßbereiche lagen wie die zu messenden. Die Eichungen wurden während der Messungen öfter wiederholt, ohne daß sich Abweichungen zeigten. Fig. 2 zeigt eine solche Eichungskurve. Als Abszissen sind direkt die Ausschläge des Amperemeters als Ordinaten die relativen Helligkeiten aufgetragen. Die Helligkeit 1 ist willkürlich bei dem Ausschlage 98 angenommen.

4. Durchführung der Versuche

a) Versuchsbedingungen.

Alle Beobachtungen wurden bei konstanten Entladungsbedingungen vorgenommen, da jede Änderung derselben nicht leicht kontrollierbare Änderungen des Kanalstrahles nach sich zieht. Deshalb wurde vor Beginn der Beobachtung eine Zeitlang gewartet, bis sich zwischen der Sauggeschwindigkeit der Pumpen und der der Nachströmung ein stationärer Zustand eingestellt hatte und das gestufte Vakuum annähernd konstant blieb. Die mittels eines Funkenmikrometers gemessene Röhrenspannung wurde bis auf 5 Proz. konstant erhalten.

Solange die Folie nicht in den Kanalstrahlengang gedreht war, bildete sich das Kanalstrahlenbündel am Zinksulfidschirm als kleiner scharf begrenzter Fleck ab. Wurde dann die Folie senkrecht zum Strahlengang gestellt, so entstand am Schirm

ein diffuser Lichtfleck, dessen Helligkeit nach dem Rande zu deutlich abnahm. Der Zinksulfidschirm wurde im Verlaufe der

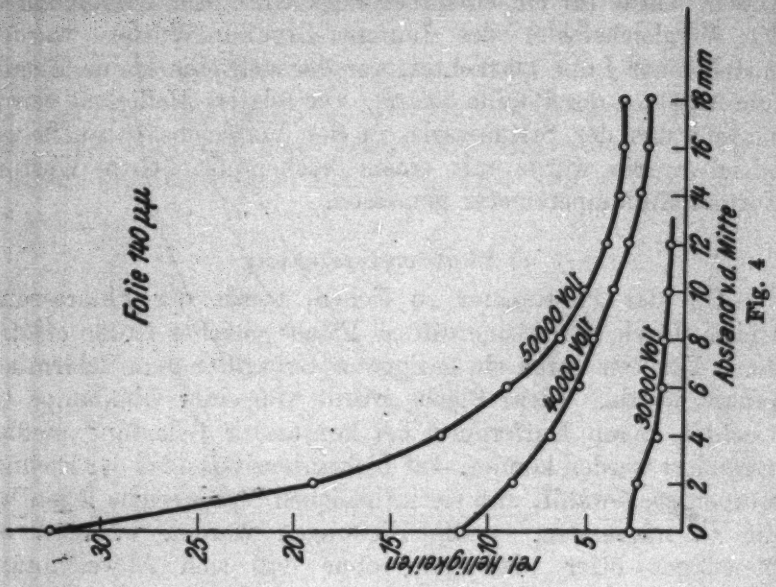


Fig. 4

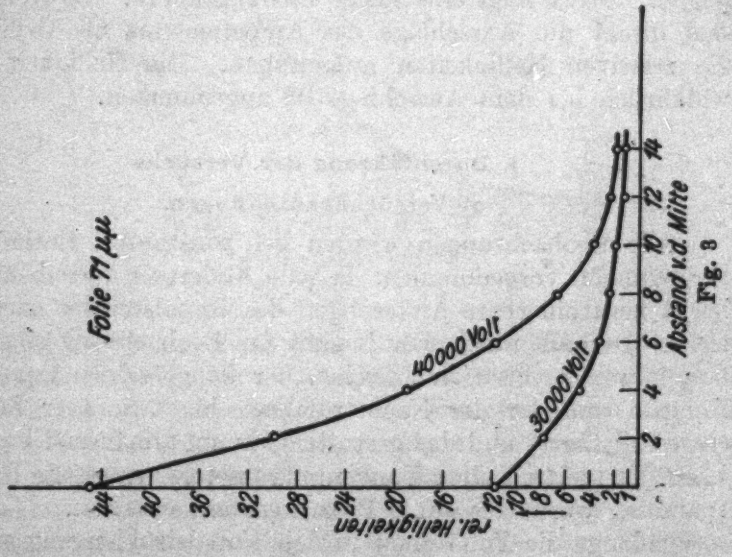
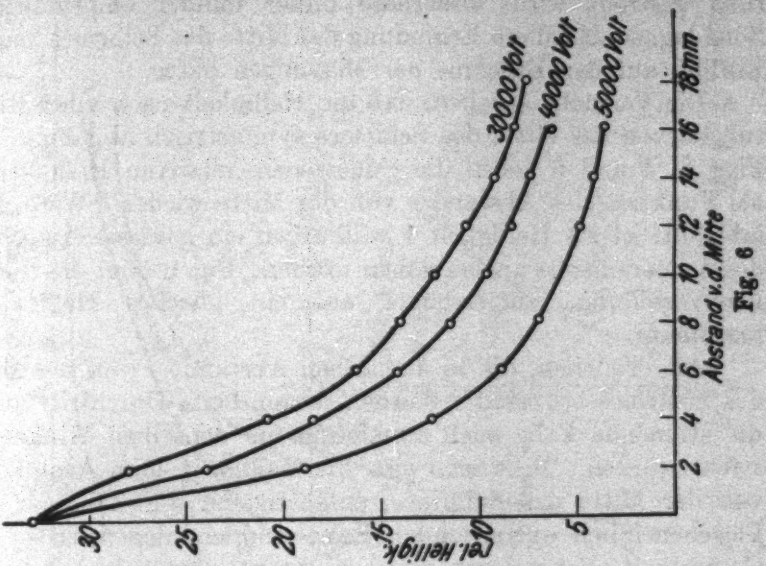
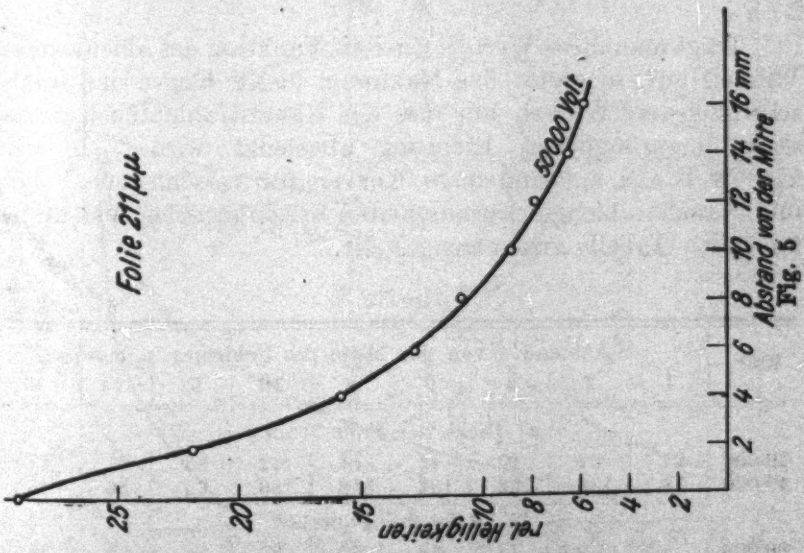


Fig. 3

Messungen wiederholt ausgewechselt. Um ihn zu schonen, wurde bei jeder Unterbrechung der direkten Beobachtung der Magnet M_1 ausgeschaltet, so daß keine Kanalstrahlen in den

Beobachtungsraum gelangen konnten. Auf diese Weise war es möglich, mit demselben Schirme mehrere Messungen durch-





zuführen, ohne daß sich erhebliche Abweichungen zeigten. Lediglich die am meisten beanspruchte Mitte des Schirmes erwies sich nach einiger Zeit unempfindlich. Vorversuche hatten

aber ergeben, daß der wahrscheinlichste Streuungswinkel, um den ein Kanalstrahlenteilchen aus seiner ursprünglichen Richtung gestreut wird, außerhalb dieser minder empfindlichen Zone lag, so daß diese Ermüdung der Mitte des Schirmes keinen Einfluß auf das Ergebnis der Messungen hatte.

Die Versuche ergaben, daß die Helligkeit nach allen Richtungen von der Mitte des Schirmes symmetrisch abnahm. Die Figg. 3, 4 und 5 geben die gemessenen relativen Helligkeiten als Funktion des Abstandes von der Mitte wieder. Wie schon erwähnt, ist als Helligkeit 1 willkürlich ein gewisser Ausschlag des Amperemeters angenommen worden. Fig. 6 zeigt die Helligkeitsverteilung, umgerechnet auf ein gleiches Helligkeitsmaximum.

Alle Teilchen, die in demselben Abstande r von der Mitte des Schirmes beobachtet wurden, waren beim Durchtritt durch die streuende Folie auch annähernd um denselben Winkel gestreut worden. Mißt man also die Helligkeit I im Abstande r von der Mitte des Schirmes, entsprechend der Zahl der pro Flascheneinheit auftreffenden Kanalstrahlenteilchen, so ist die Gesamtheit aller um den gleichen Winkel abgelenkter Teilchen $2 r \pi I$.

Trägt man diese Werte $2 r \pi I$ als Funktion des ablenkenden Winkels auf, so ergibt das Maximum dieser Kurve den wahrscheinlichsten Winkel, um den ein Kanalstrahlenteilchen aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird. In den Fig. 7a, b, c, d, e, f sind diese Kurven für verschiedene Folien und Kanalstrahlengeschwindigkeiten wiedergegeben, und in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 7

Volt	Abstand r von der Mitte des Schirmes in mm								
	1	2	4	6	8	10	12	14	16
a) Dicke der Folie 71 $\mu\mu$									
30 000	21	32	40	42	44	42	36	31	27
40 000	78	138	152	132	112	80	65	56	48
b) Dicke der Folie 140									
30 000	5,2	9,0	14,4	18	20	22	24	25	27
40 000	21	36	56	65	72	76	72	70	65
50 000	52	72	100	108	104	100	98	96	92
c) Dicke der Folie 211									
50 000	5,4	8,8	12,8	15,6	18,5	18,0	17,4	17,1	17,0

Aus der folgenden Tab. 8 ist zu erkennen, daß der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel in guter Annäherung um-

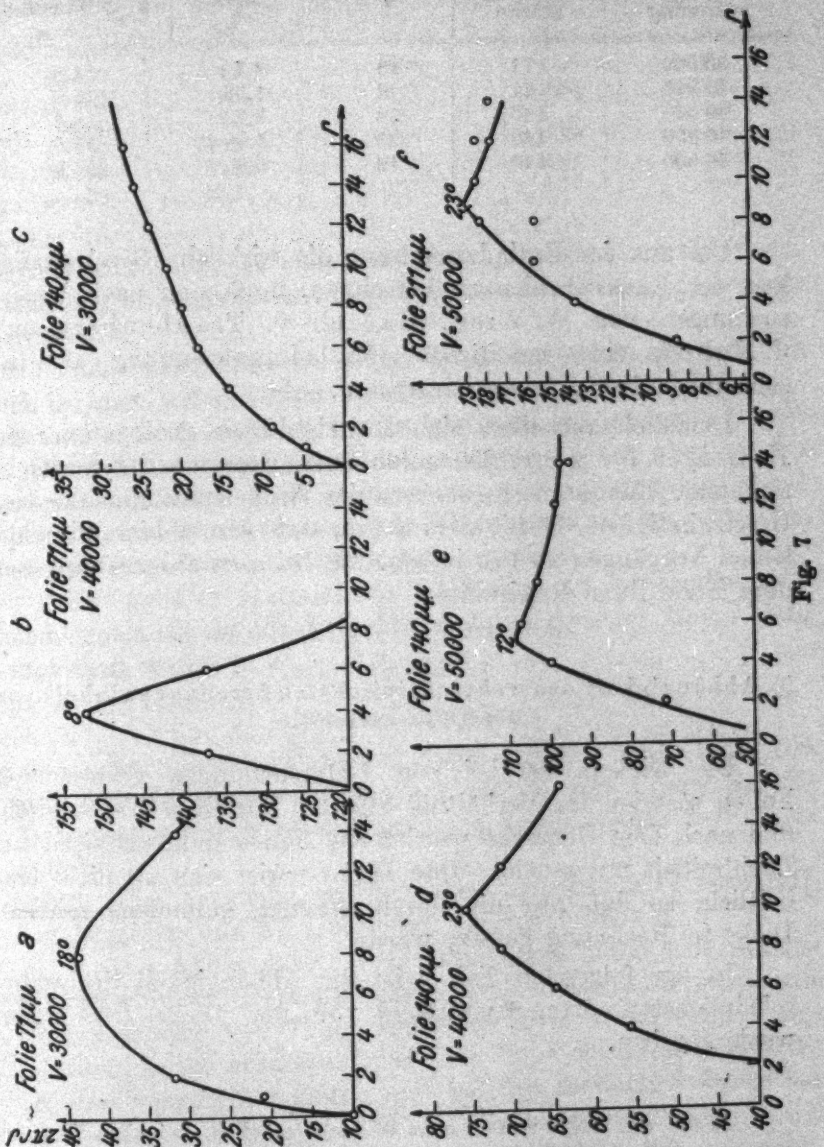


Fig. 7

gekehrt proportional ist der dritten Potenz der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen.

Tabelle 8[1])

Röhrenspannung	Folienstärke	α	$\frac{k}{v^3}$	$k\frac{\alpha}{v^3}$ = const
30 000	71	18	3,7	4,9
40 000	71	8	1,58	5,0
30 000	140	54	3,7	14,7
40 000	140	23	1,58	15,0
50 000	140	12	0,8	15,0

Um aus der Entladespannung die wirkliche Geschwindigkeit der Kanalstrahlen zu berechnen, muß man nach Untersuchungen von W. Wien, Rausch v. Traubenberg und J. Hahn[2]) eine modifizierte Entladungsspannung als beschleunigende Spannung einsetzten.

Demnach verhalten sich Kanalstrahlen analog den von H. Geiger bei α-Strahlen gefundenen Gesetzen der Vielfachstreuung. Das rasche Anwachsen des Winkels mit abnehmender Geschwindigkeit deutet darauf hin, daß wir es hier mit ähnlichen Vorgängen zu tun haben, wie bei α-Strahlen knapp vor dem Ende ihrer Reichweite.

b) Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuungswinkels von der Dicke der Folie

Die Dicken der bei den Untersuchungen verwendeten Folien standen im Verhältnis 1:2:3. Vor ihrer Verwendung und nach dem Versuche wurden die Folien mikroskopisch auf Lochfreiheit untersucht. Ihre Dicke erwies sich als nicht einheitlich, so daß nur die durch Wägung gefundene mittlere Dicke in Rechnung gesetzt wurde.

In der folgenden Tab. 9 ist die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Streuungswinkels von der Dicke der Folien wiedergegeben.

---

1) Bei der Folie von 71 war es nicht möglich, bei einer Entladespannung von 50000 V Messungen vorzunehmen, weil die Folie durchlöchert wurde und der Schirm verdarb.

2) R. v. T. hat für dieselbe Röhre seinerzeit für das Verhältnis von beschleunigender zu Entladespannung die Zahl $^1/_2$ gefunden.

Tabelle 9

Röhrenspannung in Volt	Dicke der Folie $\mu\mu$	wahrscheinl. Streuungswinkel α	$d^{3/2}$	$\alpha \cdot \frac{1}{d^{3/2}} = \text{const}$
30 000	71	18°	1	18
30 000	140	52°	2,84	18,2
40 000	71	8°	1	8,0
40 000	140	23°	2,84	8,1
50 000	140	12°	2,84	4,23
50 000	211	23°	5,16	4,4

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wächst der wahrscheinliche Ablenkungswinkel für verschiedene Dicken d, proportional $d^{3/2}$.

Auch dies steht in keinerlei Widerspruch zu den von H. Geiger untersuchten Erscheinungen an α-Strahlen. Letzterer fand, daß der Streuungswinkel bei geringen Dicken mit der Dicke proportional, bei größeren Dicken aber rascher wächst. Offenbar üben dünne Folien auf Kanalstrahlen schon jene bremsende und zerstreuende Wirkung aus, die bei α-Strahlen erst dickere Folien hervorzurufen vermögen.

Ein anderes Material als Goldfolien zu verwenden, war nicht möglich, da lochfreie Folien in so geringer Dicke nicht erhältlich waren.

Zusammenfassung

1. Vorstehende Untersuchungen wurden ausgeführt, um auch bei Kanalstrahlen, im Vergleich zu den α-Strahlen, die Zerstreuungsgesetze beim Durchgang durch Metallfolien zu ermitteln.

2. Die Versuche wurden mit homogenen Wasserstoffkanalstrahlen und an Goldfolien durchgeführt.

3. Die Abhängigkeit des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen wurde mit einer Goldfolie von 71 $\mu\mu$ Dicke bei zwei verschiedenen Geschwindigkeiten untersucht, bei einer Folie der doppelten Dicke bei drei Geschwindigkeiten und bei der dreifachen Dicke bei einer Geschwindigkeit. Die Kanalstrahlengeschwindigkeiten verhielten sich wie 3:4:5. Dabei ergab sich, daß der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel umgekehrt proportional ist der dritten Potenz der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen.

4. Bei verschiedenen Dicken d der Folien wächst der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel annähernd proportional $d^{1/2}$.

5. Die gefundenen Zerstreuungsgesetze für Kanalstrahlen sind in guter Übereinstimmung mit den für α-Strahlen gefundenen Gesetzen der Vielfachstreuung, und legen die Annahme nahe, daß es sich auch im Falle der Kanalstrahlen um eine derartige Vielfachstreuung handelt, welche das Kanalstrahlenteilchen beim sukzessiven Durchgang durch die Metallfolie erleidet.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn. Prof. H. Rausch v. Traubenberg durchgeführt. Ich benutze auch diese Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für sein Interesse an meiner Arbeit und ihrer Förderung herzlichst zu danken, sowie auch Hrn. Dr. F. Weil, der mir durch Rat und Tat stets gerne behilflich war.

Prag, am 27. April 1926, Physikalisches Institut der Deutschen Universität.

(Eingegangen 7. Mai 1926)

4. *Bemerkungen zu der Arbeit von R. A. Millikan: „Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs“*[1]*); von Werner Kolhörster*

1. Einleitend gibt Millikan[1]) eine Geschichte der Entdeckung der Höhenstrahlung, die, wie schon Hess[2]) bemerkte, „in einer Weise dargestellt ist, die Mißverständnisse hervorrufen könnte“. Es mag daher hier auf die ausführliche Richtigstellung durch Hess[2]) verwiesen werden, die sich auf die englische Orginalarbeit[3]) Millikans bezieht und noch vor der deutschen Übersetzung[1]) erschienen war. Man vergleiche auch Hoffmanns[4]) Bemerkungen zu Millikans Arbeit.

2. Millikan berichtet über seine gemeinsam mit Bowen ausgeführten Pilotballonaufstiege[1]): „Es gelang uns, 4 kleine Registrierelektroskope mit Pilotballonen beinahe auf die *doppelte Höhe*[5]), als man sie bisher erreicht hatte, aufsteigen zu lassen. Wir fanden in Wirklichkeit durchaus nichts den berechneten Entladungsstärken entsprechendes. Unsere Versuche bewiesen gleichzeitig *endgültig*[6]), daß es keine Strahlung von den vermuteten Eigenschaften gab, weil unsere beobachteten Entladungsmessungen nicht mehr als ein Viertel der berechneten Beträge ausmachten.“

Wie diese Zahl errechnet worden ist, darüber gibt auch die inzwischen erschienene endgültige Veröffentlichung von Millikan und Bowen[7]) keinen Aufschluß. Dagegen stellt sich heraus[8]), daß von den 4 Apparaten nur die Angaben eines

1) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.
2) V. F. Hess, Phys. Ztschr. 27. S. 159. 1926.
3) R. A. Millikan, Proc. Nat. Ac. Science 12. S. 48. 1926.
4) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. S. 291. 1926.
5) Von mir gesperrt.
6) Von mir gesperrt.
7) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. 27. S. 353. 1926.
8) W. Kolhörster, Ztschr. f. Phys. 36. S. 147. 1926; V. F. Hess, Phys. Ztschr. 27. S. 159. 1926.

einzigen benutzt werden, weil nur bei diesen, die „bemerkenswerten Temperatureffekte“ auf die Instrumente nach Millikans Meinung vermieden werden konnten. Beweisgründe für diese Annahme werden jedoch nicht angeführt. So bildet denn ein einziger, von Temperatureffekten angeblich unabhängiger Mittelwert für die noch dazu ganz unbestimmte Höhe zwischen 5—15,4—5 km das zahlenmäßige Ergebnis dieser Versuche. Es ist daher zunächst ganz unverständlich, mit welcher Berechtigung gerade ein solcher Einzelwert gegenüber meinen rund 1000 wohldefinierten und übereinstimmenden Mittelwerten überhaupt angeführt werden kann.

Dieser Millikansche „Standardwert“, nämlich 46 J, beträgt rund 50 Proz. der von mir zwischen 9 und 9,3 km gegebenen Ionisierungsstärke, die aus 30 Mittelwerten über je 10 Minuten abgeleitet worden ist.[1])

Die Erscheinungen beim Durchgang so harter Strahlen durch die Luft und beim Auftreffen auf feste Substanz sind notwendig außerordentlich verwickelt und unübersichtlich, da nach allem Bekannten Streu- und Sekundärstrahlen eine entscheidende Rolle spielen müssen. Danach ist auch der Absorptionskoeffizient solcher Strahlen eine ungenau definierte Größe und es ist durchaus möglich, daß bei verschiedenen Meßanordnungen (Millikan benutzte 0,3 mm Stahl, ich 3 mm Zink als Wandmaterial) sich Unterschiede bis zu 50 Proz. herausstellen können.

Im übrigen sind Millikans Schlüsse aus diesen Versuchen nicht nur mit den rund 10 Jahre früheren Angaben europäischer Forscher, sondern auch *mit seinen eigenen späteren Befunden* unvereinbar.

Es liegt also der eigenartige Fall vor, daß Millikan eine von anderen Forschern durch ausgedehnte quantitative Messungen sichergestelltes Ergebnis auf Grund seines einzigen, unvollkommenen Versuches als endgültig widerlegt bezeichnet, aber dieses selbe Ergebnis alsdann später selbst entdeckt haben will.

3. Meine Gletscherversuche[2]) zitiert Millikan in folgender, überaus anfechtbaren Form, worauf auch Hess[3]) durch Wieder-

1) Man vergleiche auch V. F. Hess, Phys. Ztschr. 27. S. 159. 1926.
2) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1925.
3) N. F. Hess, Phys. Ztschr. 27. S. 159. 1926.

gabe der Originalstelle und eingehende Bemerkungen besonders hingewiesen hat.

„Kolhörster had by this time, after the brief publication[1]) of our Kelly Field data, and as a result, also, of new experiments made subsequently to them in crevasses and holes in glaciers in the Alps reduced his *estimated*[2]) absorption coefficients from 0,57 to 0,25".

Diese Ausdrucksweise legt die Auffassung nahe, daß die Pilotballonversuche Millikans mir erst die Veranlassung gegeben hätten, den ursprünglichen Wert des Absorptionskoeffizienten zu „korrigieren."

Eine solche Auffassung ist allein schon aus folgenden Gründen völlig abwegig:

Erstens hätte ich keine Veranlassung gehabt, einer kurzen Notiz über einen einzelnen Versuch, welche keinerlei positives Zahlenmaterial enthält, Bedeutung gegenüber meinen früheren rund 1000 übereinstimmenden Mittelwerten beizulegen. Zweitens erschienen diese ersten Notizen[3]) von Millikan überhaupt erst zu einem Zeitpunkte, als ich meine neuen Absorptionsmessungen[4]) (von Januar 1923 an) bereits ausgeführt hatte. Diese waren von Nernst veranlaßt worden; ich war also ganz unbeeinflußt von Millikans Versuchen, die damals noch nicht bekannt waren. Drittens veröffentlichte Millikan seine ersten Zahlenangaben[5]) über den Absorptionskoeffizienten erst November 1925. Diese seine Angaben ($\mu_{H_2O} = 1{,}8-3{,}0 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$) bestätigten nur meine bereits 2 Jahre früher mitgeteilten Werte ($\mu_{H_2O} = 1{,}6-2{,}7 \cdot 10^{-3}\,cm^{-1}$).

4. Zur Frage der absorbierenden Substanzen ist folgendes zu bemerken: An Millikans ersten Mißerfolgen, meine Versuche zu bestätigen, hatte wahrscheinlich die Verwendung von Blei bei seiner Apparatur schuld. Denn abgesehen davon, daß

1) Von Millikan in seinen jetzigen Veröffentlichungen — auch hier — nicht mehr zitierte kurze Notiz: R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. 22. S. 198. 1923.

2) Von mir gesperrt.

3) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. 22. S. 198. 1923 (Augustheft).

4) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1923.

5) R. A. Millikan, Proc. Nat. Ac. Science 12. S. 48. 1926. Science 52. S. 445. 1925.

handelsübliches Blei stets radioaktive Verunreinigungen enthält, muß man z. B. nach den Ergebnissen von Hoffmann[1]) annehmen, daß bei Blei eine bisher noch ungeklärte Komplikation vorliegt. Da also Blei von vornherein als ungünstig erscheinen mußte, so habe ich die diesem gegenüber einwandfreien Schirmsubstanzen Wasser, Eis und Luft angewandt. Denn von diesen wußte man seit langem[2]), daß die Spuren geringer Aktivität, die mit den viel empfindlicheren α-Strahlmessungen nachzuweisen sind, für die γ-Strahlmessungen nicht in Betracht kommen.

Wenn demgegenüber Otis[3]) in einem Falle eine merkliche Radioaktivität des benutzten Seewassers festgestellt haben will, die ausreichend gewesen sein soll, seine Absorptionsversuche der Höhenstrahlung zu verderben, so fehlt auch hier wieder jeder zahlenmäßige Beleg dafür, daß die Aktivität des Wassers wirklich genügend groß war, um sich durch ihre γ-Strahlung bemerkbar zu machen und dadurch das Versuchsergebnis erklären zu können.

Im allgemeinen ist die *normale* Aktivität der natürlichen Gewässer viel zu klein, um irgendwelche, die Versuchsfehler überhaupt erreichende Einflüsse auf die γ-Strahlmessungen zu haben, wie auch neuerdings wieder Hoffmann[4]) gezeigt hat.

Um so mehr kann Gletschereis für Absorptionszwecke als einwandfrei betrachtet werden. Es ist daher keineswegs: „sehr ungewiß, inwieweit diese Ursache" (der γ-Strahlaktivität des Gletschereises) „die europäischen Beobachtungen beeinflußt haben könnte".

Völlig unverständlich ist es, warum Millikan Gletschereis als Absorptionsmittel beanstandet, wenn er selbst im vorhergehenden Satz *Schmelzwasser* als nicht radioaktiv bezeichnet und seine neueren Messungen tatsächlich auch an Schmelzwasser ausgeführt hat.

5. Seine auf S. 577[5]) beschriebenen Absorptionsversuche in Schmelzwasser ergaben nichts, was über die Ergebnisse

1) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 26. S. 669. 1925; 27. S. 291. 1926.
2) Z. B. V. F. Hess, Phys. Ztschr. 14. S. 610. 1913.
3) Russel M. Otis, Phys. Rev. 22. S. 199. 1923.
4) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. S. 291. 1926.
5) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1928.

meiner 2 Jahre früheren Versuche in Wasser, Eis und Luft hinausging, obwohl diese Versuche wiederum als „eindeutig" und „endgültig"[1]) (im Gegensatz nämlich zu meinen früheren[2]) gekennzeichnet werden.

Will man diese Messungen mit den meinen vergleichen, so ist es doch selbstverständlich, daß man die etwa in gleicher Seehöhe ausgeführten Eisabsorptionsmessungen heranzieht und nicht, wie Millikan es tut, Messungen, die sich um 3600 m Höhendifferenz unterscheiden! In 3600 m Höhe erhält man natürlich ganz andere Differenzen als am Erdboden, wie ich ja stets gezeigt habe.

Im übrigen erstreckten sich meine Eismessungen 1923 über 15 m Eisdicke[3]), also über dieselbe, auch von Millikan 1925 benutzte Dicke des Schmelzwassers[3]) und 1925 ging ich bis auf 20 m Gletschereis[4]) während Millikan damals noch die Existenz der Höhenstrahlung überhaupt bestritt.[5])

Auch 1925 reichte offenbar Millikans Meßgenauigkeit noch nicht aus, um die von mir 1923 beobachteten[3]) und 1924 bestätigten[4]) geringen periodischen Schwankungen der Höhenstrahlung zu finden.

6. Dieser eben erwähnte und der folgende Fall sind bezeichnend: Millikan versucht, einen möglichst großen Gegensatz zu mir herauszukonstruieren; denn dadurch werden seine Ergebnisse nicht sogleich als Bestätigung meiner viel früheren Angaben erkannt.

Er zitiert mich gelegentlich direkt unrichtig; so hatte ich z. B. 1923 geschrieben[6]): „Zusammenfassend ist zu betonen, daß die Existenz einer harten γ-Strahlung mit einem *um rund eine Zehnerpotenz* kleineren Absorptionskoeffizienten als dem der härtesten bekannten γ-Strahlen erwiesen ist." Millikan zitiert dagegen[7]): „Here were rays, having an absorption coefficient but one twenty-fifth, in stead of about one tenth of that of

---

1) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.
2) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 866. 1923.
3) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.
4) W. Kolhörster, Berl. Ber. 7. S. 120. 1925.
5) Russel M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. 23. S. 778. 1924.
6) W. Kolhörster, Ber. Ber. 34. S. 866. 1923.
7) R. A. Millikan, Proc. Nat. Ac. Science 12. S. 48. 1926.

the hardest known gamma rays“[1]) und in der Übersetzung[2]): „Sie besaßen einen Absorptionskoeffizienten von nur $^1/_{25}$“, anstatt „ungefähr $^1/_{10}$ von dem der härtesten bekannten γ-Strahlen“.[1])

Da ich vorher auf S. 375[1]) genaue Zahlenangaben über die gemessenen Werte gemacht hatte und in der Zusammenfassung natürlich nicht mehr die einzelnen 8 Quotienten der Kürze halber anführen wollte, so schrieb ich ausdrücklich *„um rund eine Zehnerpotenz kleiner.“*

Im übrigen kann die Übereinstimmung in den Werten des Absorptionskoeffizienten, besonders wenn man das unter 2. dazu Gesagte berücksichtigt, gar nicht besser sein. Ich gab 1923 $\mu_{H_2O} = 1{,}6—2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}, Millikan 2 Jahre darauf $\mu_{H_2O} = 1{,}8—3{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}. Rechnet man

$$\frac{\mu_{ThC}}{\mu_{\text{Höhenstrahlung}}} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-2}}{1{,}8 \cdot 10^{-2}} = {}^1/_{18} \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{\mu_{RaC}}{\mu_{\text{Höhenstrahlung}}} = \frac{3{,}9 \cdot 10^{-2}}{1{,}8 \cdot 10^{-2}} = {}^1/_{22} \,,$$

so erhält man nach Millikan im günstigsten Falle also nur $^1/_{22}$, nicht $^1/_{25}$, wie er angibt.

7. Betrachten wir nun noch zum Schluß die einzelnen Punkte von Millikans Zusammenfassung[3]):

„1. Diese außerordentlich durchdringenden Strahlen sind tatsächlich vorhanden.“

Das war durch meine Ballonbeobachtungen von 1913 und 1914[4]) sowie durch die darauffolgenden Bestätigungen[5]) längst erwiesen und allgemein anerkannt[6]) und nur durch Otis und Millikan[7]) noch 1924 ernstlich bestritten worden.

Die Priorität der Entdeckung kommt also Millikan nicht zu.

---

1) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1923.

2) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.

3) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. 79 S. 572. 1926.

4) W. Kolhörster, Abh. d. Naturf.-Ges. z. Halle a. S., Halle 1914.

5) Z. B. V. Oberguggenberger, Wien. Ber. 132. S. 59. 1923; W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1923; A. Gockel, Phys. Ztschr. 16. S. 345. 1915.

6) Z. B. E. v. Schweidler, Elster u. Geitel-Festschrift S. 411. Braunschweig 1915; F. Linke, Met. Ztschr. 33 S. 157 u. 510. 1916.

7) Russel M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. 23. S. 778. 1924.

„2. Ihr Massenabsorptionskoeffizient ist ungefähr 0,18 m für Wasser."

Ich gab 1923 bereits 0,16—0,27 m für Wasser an[1]), während Millikan[2]) zuerst 1925 0,18—0,3 m fand, was eine ausgezeichnete Bestätigung meiner Zahlen darstellt.

Die Priorität für diese Werte nehme ich daher ausdrücklich für mich in Anspruch.

„3. Sie sind nicht homogen, sondern erstrecken sich über ein Spektralgebiet weit oberhalb der x-Strahlenfrequenzen, — wahrscheinlich 1000mal höher als die Frequenzen der mittleren x-Strahlen."

Soweit nicht noch besondere Messungen betreffs Inhomogenität der Strahlung von Millikan veröffentlicht werden, kann man zurzeit nur sagen, daß sämtliche bisherigen Messungen nicht dazu ausreichen, Angaben über die Inhomogenität der Strahlung zu machen. Eine Veränderlichkeit des Absorptionskoeffizienten (siehe Bemerkungen zu 2.) kann z. B. schon allein durch die komplizierten geometrischen Verhältnisse bei der Streuung und Sekundärstrahlung vorgetäuscht werden. Noch eher als aus den Beobachtungen Millikans in 3600 und 1600 m Höhe könnte der bei meinen Ballonmessungen deutlich erkennbare Gang des Absorptionskoeffizienten zu einer Bestimmung der Inhomogenität herangezogen werden, wenn dazu die theoretischen Hilfsmittel vorhanden wären. Solange das aber nicht der Fall ist, ist zwar die Inhomogenität der Strahlung in Analogie mit den bekannten γ-Strahlen von vornherein zu *vermuten*, aber nicht zu beweisen. Ebenso sind Schlüsse aus den Absorptionskoeffizienten auf die Wellenlänge auch heute noch in höchstem Grade unsicher.[3])

„4. Diese harten Strahlen bedingen, wenn sie Materie treffen, weichere Strahlen von etwa der Härte, die durch die Theorie des Comptoneffekts vorausgesetzt werden."

Auch diese Folgerung ist schon längst vermutet[4]) und auch

---

1) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 866. 1923.

2) R. A. Millikan, Science, 62. S. 445. 1925 (20. Nov.); Nature 116. S. 823. 1925.

3) Vgl. hierzu W. Kolhörster, Ztschr. f. Phys. 36. S. 147. 1926.

4) V. F. Hess, Phys. Ztschr. 13. S. 1093. 1912.

berücksichtigt[1]) worden. Allerdings konnte diese Deutung im Zusammenhang mit dem damals noch unbekannten Comptoneffekt naturgemäß noch nicht gegeben werden.

Im übrigen behalte ich mir ein weiteres Eingehen auf Millikans Versuche zu seinen Folgerungen in 3. und 4. vor, bis seine endgültigen Veröffentlichungen darüber erschienen sind.

„5) Diese Strahlen kommen auf die Erde mit gleicher Intensität bei Tag und Nacht und zu allen Tages- und Nachtstunden und praktisch mit gleicher Intensität in allen Richtungen."

Auch dies ist eine durch die Konstanz meiner Ballonmessungen, der Nachtfahrten von Hess, der Tauch- und Dauerversuche längst bekannte Tatsache.[2])

Dagegen ist das von mir zuerst 1923[3]) beobachtete und 1924 bestätigte[4]) Ergebnis einer geringen periodischen Schwankung der Höhenstrahlung Millikan bisher entgangen. Ich hoffe bald, diesen äußerst wichtigen Befund durch weitere Versuche zu klären.

Zusammenfassend läßt sich nach alledem also sagen, daß die „Millikan-rays" nichts anderes als die längst bekannte Höhenstrahlung sind. Millikans neueste Ergebnisse erweisen sich bis auf den letzterwähnten Punkt als volle Bestätigung meiner seit 1913 ausgeführten Untersuchungen über diese Strahlung.

---

1) Z. B. E. v. Schweidler, Elster u. Geitel-Festschrift S. 411. Braunschweig 1915; F. Linke, Met. Ztschr. 33. S. 157 u. 510. 1916; R. Seeliger, Münch. Ber. 1. 1918.

2) Zusammenfassende Darstellung z. B. W. Kolhörster, Die durchdringende Strahlung in der Atmosphäre, Hamburg 1924.

3) W. Kolhörster, Berl. Ber. 34. S. 366. 1923.

4) W. Kolhörster, Berl. Ber. 7. S. 120. 1925.

(Eingegangen 28. Juni 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Bild 1

Bild 2

Bild 3

Bild 4

Strömungsrichtung ⟶

A. Knodel

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

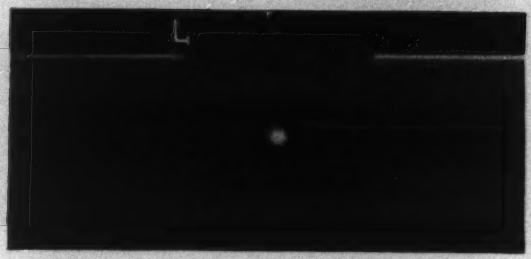


Bild 5

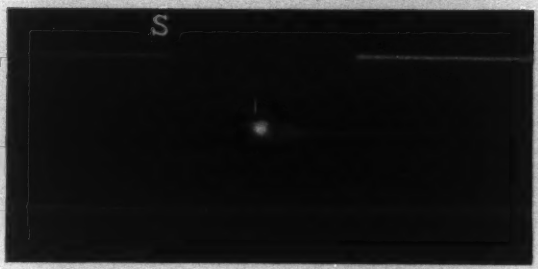


Bild 6

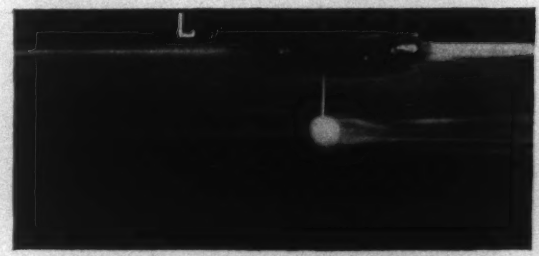


Bild 7

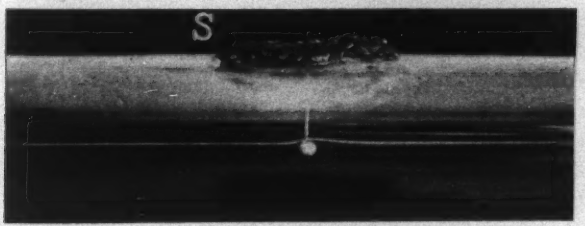


Bild 8

Strömungsrichtung ⟶

1926 № 15

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Zwei Beiträge zur Theorie konzentrierter Lösungen;* von *W. Heitler*[1])

I. Teil

Zur Theorie der Hydratation

Einleitung

Das thermodynamische Verhalten von Gemischen ist im allgemeinen sehr kompliziert. Eine sehr einfache und übersichtliche Form gewinnen die Gesetzmäßigkeiten aber, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, d. h. wenn die Zahl der Moleküle des einen Bestandteiles des Gemisches sehr viel größer ist, als die Zahl der Moleküle des anderen Bestandteiles. Beispielsweise sei p_0 der Dampfdruck irgendeines festen oder flüssigen Stoffes, den wir durch den Index 2 charakterisieren wollen. Im ganzen mögen N_2-Moleküle dieses Stoffes vorhanden sein. Löst man nun hierin N_1 Moleküle irgendeines anderen Stoffes (beispielsweise Rohrzucker in Wasser), wobei wir annehmen wollen, daß $N_1 \ll N_2$ ist, so wird der Dampfdruck des Stoffes 2 vermindert; und zwar folgt diese Dampfdruckverminderung dem sehr einfachen Gesetz:

$$-\frac{\Delta p}{p} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \tag{1}$$

Eine ganz ähnliche Beziehung gilt zum Beispiel auch für den osmotischen Druck der Lösung, für die Siedepunktserhöhung und überhaupt für das ganze thermodynamische Verhalten. Alle diese Gesetze kann man in einen einheitlichen Zusammenhang bringen, wenn man die Zustandsgleichung der verdünnten Lösung kennt. Das geschieht am einfachsten so, daß man den Ausdruck für die freie Energie der Lösung angibt. Die Zustandsgleichung ist dann in der sogenannten kanonischen Form gegeben. Wir werden demgemäß im folgenden einfach

1) Münchner Dissertation.

von *dem Gesetz der verdünnten Lösungen* sprechen, indem wir darunter alle diese Gesetzmäßigkeiten zusammengefaßt denken.

Wenn man aber nun die Zahl N_1 der gelösten Moleküle erhöht, so daß N_1 mit N_2 vergleichbar wird, so treten Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen ein, welche in sehr verschiedener Richtung liegen können. Eine große Klasse von Abweichungen (z. B. bei Amalgamen) liegen in dem Sinne, daß die Dampfdruckerniedrigung oder der osmotische Druck größer ist, als es der Zahl der gelösten Moleküle entspricht. Man hat schon lange diese Tatsache dadurch zu erklären gesucht, daß man annahm, die Moleküle 1 seien imstande chemische Verbindungen mit Molekülen 2 einzugehen. Ist das nämlich der Fall, dann wird dadurch die Zahl N_2 verkleinert, während N_1 unverändert bleibt. Es hat sich nur die Natur der Moleküle 1 verändert, was aber für das thermodynamische Verhalten gleichgültig ist. Der Nenner in Gleichung (1) wird also verkleinert und $\Delta p/p_0$ tatsächlich größer, als man erwarten sollte, wenn keine solchen chemischen Verbindungen existieren würden.

Auch zur Erklärung des Verhaltens konzentrierter Elektrolytlösungen wurde die Hydratationstheorie herangezogen. Allerdings liegen die Abweichungen schon bei verdünnten Elektrolytlösungen in gleichem Sinn, wenn man die gelösten Moleküle unverändert in der Lösung annimmt. Hier erklärte man aber das Größerwerden des osmotischen Druckes seit Arrhenius durch die Annahme der Dissoziation. Dadurch, daß die gelösten Moleküle in Ionen dissoziert sind, wird die Zahl N_1 erhöht, also im wesentlichen der Zähler in Gleichung (1) vergrößert. Man konnte ferner mit dieser Annahme die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte als Ionenleitfähigkeit deuten. Nun ist aber andererseits die Dampfdruckerniedrigung kleiner, als es der Konzentration entspricht, die herrschen sollte, wenn alle gelösten Moleküle dissoziiert sind. Man versuchte deshalb zunächst anzunehmen, daß nur ein Teil der Moleküle dissoziiert ist und konnte dann aus den Messungen der Dampfdruckerniedrigung oder der Leitfähigkeit den Dissoziationsgrad berechnen. Bei schwachen Elektrolyten führte das auch zu keinen weiteren Widersprüchen. Bei starken Elektrolyten zeigte sich jedoch die Unstimmigkeit, daß die Werte des Dissoziations-

grades, die man aus verschiedenen experimentellen Daten entnahm, zum Beispiel aus der Messung der Leitfähigkeit und aus den thermodynamischen Daten, nicht übereinstimmten. Zur Klärung dieser Frage führte zuerst Bjerrum[1]) den Gedanken konsequent durch, daß die Abweichungen vom Gesetz der verdünnten Lösungen bei starken Elektrolyten von den elektrischen Kräften herrühren, die die einzelnen Ionen aufeinander ausüben. Hierbei benutzte er die Rechnungen von Milner[2]), die in neuester Zeit von Debye[3]), Hückel[4]) und Zwicky[5]) wesentlich genauer durchgeführt werden. Die genannten Autoren nehmen *vollständige Dissoziation* wenigstens in nicht sehr konzentrierten Lösungen an, berücksichtigen aber andererseits die Anziehungskräfte, die die Ionen aufeinander ausüben und die den osmotischen Druck kleiner werden lassen, als es der vollständigen Dissoziation entspricht, wenn keine Anziehungskräfte vorhanden wären. Bjerrum fand aber, daß die Milnerschen Rechnungen allein zur Erklärung der beobachteten Tatsachen nicht genügten. Es gibt Fälle, wo bei steigender Konzentration der osmotische Druck sogar größer wird als man es bei vollständiger Dissoziation erwarten sollte. Zu diesen Fällen gehören gerade die allergewöhnlichsten, zum Beispiel Lösungen starker Elektrolyte in Wasser. Zur Klärung griff Bjerrum wieder auf die alte oben besprochene Annahme zurück. Die Ionen sollen Wassermoleküle anlagern, d. h. mit ihnen irgendwelche chemische Verbindungen eingehen können. Die Ionen sind „hydratisiert". Wenn nun ein solches Ion m Wassermoleküle anlagert, so „verschwinden" nach der Hydratationstheorie $m \cdot N_1$ Wassermoleküle aus der Lösung; die rechte Seite von Gleichung (1) heißt dann:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2 - mN_1}$$

Man kann dadurch tatsächlich das beschriebene Verhalten der Elektrolyte erklären.

1) N. Bjerrum, Ztschr. f. anorg. Chemie **109**. S. 275. 1920; Ztschr. f. El. **24**. S. 321. 1918; Proc. VII. Int. Kongreß Appl. Chem. London 1909.

2) P. Milner, Phil. Mag. **23**. S. 551. 1912; **25**. S. 743. 1913.

3) P. Debye u. E. Hückel, Physikal. Ztschr. **24**. S. 185. 1923.

4) E. Hückel, Physikal. Ztschr. **26**. S. 93. 1925.

5) F. Zwicky, Physikal. Ztschr. **27**. S. 271. 1926.

Hückel findet allerdings, daß ein Teil der Escheinungen die man früher mit Hilfe der Hydratationstheorie erklärte, durch Berücksichtigung der elektrischen Kräfte ihre Deutung finden können. Trotzdem scheint es so, daß auch er, wenigstens für manche Fälle, ohne die Hydratationstheorie nicht auskommen kann.

Wir wollen uns hier die Frage vorlegen: Was ist eigentlich Hydratation? Wodurch unterscheidet sich ein angelagertes Wassermolekül von einem nicht angelagerten? Wenn man annehmen würde, daß die Kräfte in chemischen Verbindungen von ganz anderer Natur seien als die physikalischen Kräfte, so könnte man die obige Rechnung verstehen. Sind aber die chemischen Kräfte, was wohl heute ziemlich sicher ist, von der gleichen Natur wie die physikalischen, so muß man annehmen, daß diese Kräfte sich, wenn auch mit abnehmender Stärke, sehr weit in die Lösung erstrecken, und man sieht nicht ein, wo die Grenze zwischen angelagerten Wassermolekülen und nicht angelagerten liegt. Dann ist aber auch durchaus nicht klar, auf welche Weise die Modifikation der Gleichung (1), die die Hydratationstheorie anbrachte, zustande kommt. Auch abgesehen von diesem Bedenken erweist sich bei näherem Zusehen die Ableitung von (1) nicht als einwandfrei.

Betrachten wir einen Fall, bei welchem mit Sicherheit eine gewöhnliche chemische Verbindung eintritt. Wir haben flüssiges Brom bei gegebener Temperatur, das einen bestimmten Dampfdruck hat. In diesem lösen wir kolloidales Silber, welches eine, wenn auch kleine Dampfdruckerniedrigung liefert. Nun tritt langsam eine chemische Reaktion ein, das Silber wird in kolloidales AgBr verwandelt, ohne daß sich die Teilchenzahl ändert. Auf diesen Vorgang können wir genau die vorige Überlegung anwenden. Es lagern danach die kolloidalen Teilchen ein große Anzahl von Brommolekülen aus der Flüssigkeit an, sie werden gewissermaßen „solvatisiert", und demnach sollte nach der vorigen Überlegung der Dampfdruck weiter vermindert werden. Man könnte das aber in Zweifel ziehen, da die Natur des flüssigen Brom und die Konzentration des Silbers nicht verändert wird. Es ist das Ziel der folgenden Untersuchung, die Hydratationstheorie zu präzisieren, d. h. anzugeben,

welche physikalischen Verhältnisse vorliegen müssen, damit eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen im Sinne der obigen Modifikationen der Gleichung (1) herauskommt.

I. Das Gesetz der verdünnten Lösungen

Zunächst wollen wir klarstellen, wie das Gesetz der verdünnten Lösungen zustande kommt, welche Voraussetzungen darin stecken und wann Abweichungen davon auftreten.

Das genannte Gesetz ist vollständig enthalten in dem Ausdruck für die freie Energie, welcher in der üblichen Form lautet:

$$(2)\quad F = -kT\left(N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}\right) + N_1 f_1 + N_2 f_2.$$

Aus ihm läßt sich das thermodynamische Verhalten der Lösungen vollständig ableiten mittels der Gibbsschen Potentiale, d. h. der Ableitungen von F nach N_1 und N_2. Aus ihnen folgen alle Gesetzmäßigkeiten der Lösung. Wollen wir z. B. die Dampfdruckerniedrigung ausrechnen, so bilden wir

$$(3)\quad -\frac{1}{kT}\frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1+N_2} + \frac{N_2}{N_1+N_2} - 1 + \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}$$
$$-\frac{f_2}{kT} = \ln \frac{N_1+N_2}{N_2} - \frac{f_2}{kT}.$$

Diese Größe muß nun beim Verdampfungsgleichgewicht mit der entsprechenden Größe für den Dampf übereinstimmen (das ist der Inhalt der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung). Für diesen ist

$$F_{\text{Dampf}} = -NkT \ln \frac{V}{N} + NCkT$$

also

$$-\frac{1}{kT}\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\text{Dampf}} = +\ln \frac{V}{N} - C - 1.$$

Gleichsetzen mit (3) ergibt dann bei Berücksichtigung der Gaszustandsgleichung

$$-\ln \frac{p}{kT} = \ln \frac{N_1+N_2}{N_2} - C'.$$

Für das reine Lösungsmittel fällt das Glied in der Klammer fort. Es ist dehalb $-\frac{1}{kT}\frac{\partial F}{\partial N_2} = -\frac{f_2}{kT}$. Rechnet man auch hier den Dampfdruck p_0 aus, so findet man

$$-\ln \frac{p_0}{kT} = -C'$$

und daher

$$\ln \frac{p}{p_0} = \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

oder

$$-\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{N_1}{N_1 + N_2}.$$

Wie kommt nun die Gleichung (2) zustande? Wir beginnen mit den beiden letzten Gliedern.

Sie drücken den Anteil der freien Energie aus, der von dem Energieinhalt beim absoluten Nullpunkt und der spezifischen Wärme herrührt. Wie aus (1) ersichtlich ist, soll dieser Anteil proportional der Zahl der Moleküle sein. Gleichung (2) fordert also folgendes:

Vermehrt man die gelösten Moleküle um eine bestimmte Anzahl, so wächst die freie Energie der Lösung um einen dieser Anzahl proportionalen Betrag, unabhängig von der Menge des Lösungsmittels und umgekehrt; vermehrt man das Lösungsmittel um eine bestimmte Anzahl Moleküle, so wächst die freie Energie der Lösung wiederum um einen bestimmten dieser Anzahl proportionalen Betrag, unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle, aber abhängig natürlich von der Natur des Lösungsmittels. Das heißt: die mittlere freie Energie eines gelösten Moleküls ist unabhängig von der Menge des Lösungsmittels und umgekehrt die mittlere freie Energie eines Moleküls des Lösungsmittels ist unabhängig von der Zahl der gelösten Moleküle, wenn man von dem ersten Glied absieht. Wir wollen nun annehmen, daß zwischen den einzelnen Molekülen gewisse Kräfte herrschen, die natürlich grundverschieden sein können, je nachdem, ob es sich um zwei Moleküle der Art 1 und 1 oder 1 und 2 oder 2 und 2 handelt. Soll nun die freie Energie eines Moleküls 1 unabhängig von N_2 sein, so ist dazu notwendig, daß die Umgebung eines Moleküls 1 immer gleich beschaffen ist unabhängig davon, wie groß N_2 ist. Das ist aber im allgemeinen nur der Fall, wenn N_2 so viel größer als N_1 ist, daß in der Umgebung eines Moleküls 1 nur Moleküle 2 vorhanden sind. Denn sonst sind in der Umgebung von 1 auch andere Moleküle 1 zugegen und zwar in einer stark von der Konzentration abhängigen Anzahl.

Man muß aber weiter beachten, daß man nicht ohne

weiteres die freie Energie der Lösung additiv aus den freien Energien der einzelnen Moleküle mit verschiedener potentieller Energie berechnen darf, ohne die Dichteänderungen zu berücksichtigen, die beim Hineinbringen der Moleküle 1 an allen Stellen der Lösung entstehen. Wir nehmen also jetzt an, daß ein Molekül 1 nur von Molekülen 2 umgeben ist (hierbei vernachlässigen wir die selten vorkommenden Fälle, wo ein Molekül 1 in der Nähe eines anderen Molekül 1 sich befindet) und auf diese gewisse Kräfte ausübt. Dadurch wird zunächst die freie Energie eines Moleküls 2, das sich im „Hof" von 1 befindet, geändert. Das Wort „Hof" bedeutet dabei, daß das Molekül 2 in dem Bereich der Kräfte des Moleküls sich befindet. Würden wir nun annehmen, daß die freie Energie der anderen Moleküle 2, die sich nicht im Hof eines Moleküls 1 befinden, ungeändert bleibt, und daß im Hof eines Moleküls 1 sich gleichviel Moleküle 2 befinden, unabhängig von der Konzentration, so könnten wir die Änderung der freien Energie der Hofmoleküle, die ja proportional der Zahl der Moleküle 1 ist, zu der freien Energie der Moleküle 1 zählen und unsere Gleichung (1) wäre erfüllt. Aber diese Annahme widerspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses verlangt nämlich, daß die freie Energie jedes Moleküls derselben Art überall *gleich* ist. Die durch die Moleküle 1 bewirkte Änderung der freien Energie eines Hofmoleküls wird sich jetzt über sämtliche Moleküle 2 verteilen und die freie Energie *jedes* Moleküls 2 wird geändert, und zwar erfolgt eine solche Änderung durch jedes anwesende Molekül 1. Die resultierende Änderung der freien Energie, die ein Molekül 2 erleidet, braucht nun an sich nicht proportional N_1 zu sein. Es könnte sein, daß die Änderungen der freien Energie, die von den verschiedenen Molekülen 1 herrühren, sich nicht linear überlagern. Ist das der Fall, so hätten wir eine Abweichung vom Gesetze der verdünnten Lösungen. Wir werden also zu untersuchen haben, wieweit durch die Kräfte zwischen den Molekülen 1 und 2 Abweichungen von diesem Gesetz auftreten können. Es wird sich aber herausstellen (Abschnitt III), daß wenigstens unter den in Betracht kommenden Verhältnissen (konstanter äußerer Druck der Lösung bei mäßigen Konzentrationen) *auf diese Weise keine Abweichung zustande kommt.*

Nun bleibt noch das eigentlich wesentliche Glied, das Vertauschungsglied $N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}$, übrig. Dieses drückt den Anteil der freien Energie der Lösung aus, der von der Verschiedenheit der möglichen Anordnungen der Moleküle herrührt. Es mögen im ganzen N_1 Moleküle der Art 1 und N_2 Moleküle der Art 2 vorhanden sein. Um zu präzisieren, denken wir uns diese in einem einfachen Gitter mit festen Plätzen angeordnet. An Plätzen sind daher im ganzen $N_1 + N_2$ vorhanden. Dann ist die Zahl der verschiedenen Anordnungen

$$\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}\,.$$

(Es werden nur solche Anordnungen als verschieden betrachtet, bei denen zwei Moleküle verschiedener Art vertauscht sind. Auf die Numerierung der einzelnen Moleküle wird also nicht geachtet, wohl aber sind die Moleküle verschiedener Art kenntlich gemacht.) Gemäß dem Boltzmannschen Prinzip enthält dann die Entropie der Lösung ein Glied

$$S_{\text{Vert.}} = k \ln \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}\,. \tag{4}$$

In der obigen Form des Vertauschungsgliedes steckt aber noch eine sehr wesentliche Voraussetzung. Die Entropie ist nämlich nur dann durch die Formel $S = k \ln \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}$ gegeben, wenn alle diese $\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}$ Anordnungen gleich wahrscheinlich sind. Das ist aber nur dann der Fall, wenn die Energie aller dieser Anordnungen gleich ist, d. h. wenn die Kräfte zwischen je zwei Molekülen gleich sind, ganz unabhängig davon, welcher Art die Moleküle sind. Sind die Kräfte nicht gleich, so sind auch nicht alle Anordnungen gleich wahrscheinlich.

Aus (4) folgt dann für die freie Energie das Glied

$$F_{\text{Vert.}} = -kT \ln \frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!}$$

Wendet man nun die Stirlingsche Formel in der üblichen Weise an, so folgt daraus

$$F_{\text{Vert.}} = -kT\left(N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}\right) \tag{4a}$$

Ist $N_1 \ll N_2$, so kann man den Logarithmus des zweiten Gliedes in (4a) nach Potenzen von N_1/N_2 entwickeln. Im Hinblick auf die spätere Rechnung wollen wir aber etwas anders und umständlicher vorgehen. Wir schreiben:

$$\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!} = \frac{(N_1+N_2)(N_1+N_2-1)(N_1+N_2-2)\ldots\left(N_1+N_2-(N_1-1)\right)}{N_1!}$$

$$= \frac{(N_1+N_2)^{N_1}}{N_1!}\prod_{\lambda=1}^{N_1-1}\left(1-\frac{\lambda}{N_1+N_2}\right).$$

Durch Logarithmieren und Entwickeln ergibt sich daraus:

$$\frac{(N_1+N_2)!}{N_1!\,N_2!} = N_1 \ln\frac{N_1+N_2}{N_1} + \sum_0^{N_1-1}\ln\left(1-\frac{\lambda}{N_1+N_2}\right) + N_1$$

$$= N_1 \ln\frac{N_1+N_2}{N_1} + N_1 - \sum\frac{\lambda}{N_1+N_2}$$

$$= N_1 \ln\frac{N_1+N_2}{N_1} + N_1 - \frac{N_1(N_1-1)}{2(N_1+N_2)}.$$

Man kann dies auch schreiben:

$$N_1 \ln\frac{\frac{1}{2}N_1+N_2}{N_1} + N_1 \tag{4b}$$

wenn man $N_1\left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2$ neben N_1 vernachlässigt.

Es ergibt sich also noch ein quadratisches Glied in N_1, welches aber im allgemeinen vernachlässigt wird.

II. Das Vertauschungsglied bei nicht gleichwahrscheinlichen Anordnungen

Wir haben gesehen, daß das für die verdünnten Lösungen charakteristische Verhalten, wie es sich bei der Dampfdruckerniedrigung in dem Faktor $\frac{N_1}{N_1+N_2}$ ausspricht, vom Vertauschungsgliede herrührt. Wenn wir demnach mit der Hydratationstheorie diesen Faktor durch $\frac{N_1}{N_1+N_2-mN_1}$ ersetzen wollen, so werden wir versuchen, im Vertauschungsglied dasselbe zu tun. Dieses wird dann

$$N_1 \ln\frac{N_1+N_2-mN_1}{N_1} + (N_2-mN_1)\ln\frac{N_1+N_2-mN_1}{N_2-mN_1}$$

$$\cong N_1 \ln\frac{N_1+N_2-mN_1}{N_1} + N_1.$$

Tatsächlich findet man dann auf demselben Wege wie S. 633 die von der Hydratationstheorie benutzte Dampfdruckformel. Unsere Aufgabe besteht darin, ein solches Vertauschungsglied abzuleiten. Zu diesem Zwecke gebrauchen wir zunächst eine extreme Idealisation.

Für die $N_1 + N_2$-Moleküle der Lösung sollen wieder im ganzen $N_1 + N_2$-Plätze zur Verfügung stehen. Wenn sich aber irgendwo ein Molekül 1 befindet, so wollen wir annehmen, daß in seiner Umgebung n Plätze für ein zweites Molekül 1 *verboten* sind. (Natürlich aber nicht für ein Molekül 2.) Es befinden sich dann auf diesen n Plätzen n Moleküle 2. Wir fragen, wie groß ist unter diesen Umständen die Zahl der möglichen Anordnungen? Zu diesem Zwecke denken wir uns die Plätze sukzessive von ihren Molekülen besetzt. Wenn noch gar keine Moleküle vorhanden sind, so stehen einem Molekül 1 zunächst alle $N_1 + N_2$-Plätze zur Verfügung. Wenn wir jetzt ein zweites Molekül 1 hineinsetzen, so würden diesem $N_1 + N_2 - 1$-Plätze zur Verfügung stehen, wenn unser Verbot nicht existieren würde. So aber stehen unserem Molekül nur noch $N_1 + N_2 - n - 1$-Plätze zur Verfügung.[1]) Demgemäß ist die Zahl der Anordnungen zunächst für die beiden Moleküle 1

$$(N_1 + N_2)(N_1 + N_2 - n - 1)$$

Dem dritten Molekül stehen dann noch $N_1 + N_2 - 2(n+1)$-Plätze zur Verfügung.[2]) So fahren wir fort bis alle N_1 Moleküle 1 untergebracht sind. Die Moleküle 2 können dann noch auf $N_2!$-fache Weise auf die restlichen Plätze verteilt werden. Für die Gesamtzahl der Anordnung ergibt sich so

---

1) Wir nehmen an, daß die Zahl der Plätze so groß ist, daß wir die Fälle vernachlässigen können, wo ein Molekül am Rande des Gitters sitzt und infolgedessen die Zahl der verbotenen Plätze kleiner als n ist.

2) Beim dritten Molekül haben wir eigentlich noch folgendes zu beachten: Es wäre möglich, daß die beiden ersten Moleküle zwar nicht *unmittelbar* benachbart, aber doch so benachbart liegen, daß zwischen ihnen nur noch *ein* Platz frei ist. Ist das der Fall, dann sind für das dritte Molekül nur $2(n+1) - 1$ [statt $2(n+1)$]-Plätze verboten, weil der eine Platz zwischen den beiden Molekülen gewissermaßen doppelt verboten ist. Der betrachtete Fall kommt jedoch, wenn die Platzzahl genügend groß und $N_1 \ll N_2$ ist, so selten vor, daß die dadurch bewirkte Korrektur von kleiner Größenordnung ist, als die beibehaltenen Glieder.

$$\frac{(N_1+N_2)\,(N_1+N_2-(n+1))\ldots(N_1+N_2-\lambda(n+1))\ldots(N_1+N_2-(N_1-1)(n+1))}{N_1!}$$

(Auch hier sind nur solche Anordnungen als verschieden betrachtet, wo zwei verschiedene Moleküle vertauscht sind.)

Durch Logarithmieren ergibt sich daraus, genau wie bei der Ableitung von (4b)

$$N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_1 + \sum_0^{N_1-1} \ln\left(1-\frac{\lambda(n+1)}{N_1+N_2}\right).$$

Entwickeln wir den Logarithmus, des letzten Gliedes, so wird dieses

$$-\sum \frac{(n+1)\lambda}{N_1+N_2} = -\frac{(n+1)N_1(N_1-1)}{2(N_1+N_2)}. \tag{5}$$

Dieses Glied drückt also die Änderung der freien Energie aus gegenüber dem Fall, daß alle denkbaren Anordnungen erlaubt sind. Vernachlässigen wir 1 gegen N_1, so wird das thermodynamische Potential des Vertauschungsgliedes

$$-\frac{1}{kT}\frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1+N_2} + \frac{(n+1)}{2}\left(\frac{N_1}{N_1+N_2}\right)^2. \tag{6}$$

Geht man von Formel (5) zum Vertauschungsglied zurück, so kann man dieses schreiben:

$$N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_1 - \frac{n+1}{2}\frac{N_1^2}{N_1+N_2} = N_1 + N_1 \ln \frac{N_1+N_2-\frac{n+1}{2}N_1}{N_1+N_2}.$$

Es ergibt sich also: Wenn man eine Formel für die Dampfdruckerniedrigung

$$-\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{N_1}{N_1+N_2-mN_1}$$

so deutet, daß man m die Zahl der angelagerten Moleküle nennt, so heißt das physikalisch: In der Umgebung dieses Moleküls 1 sind $n = 2m-1$ Plätze vorhanden, die nur mit Molekülen des Lösungsmittels, nicht aber mit anderen Molekülen des gelösten Stoffes besetzt werden können. Der Sinn der Hydratation ist also nicht der, daß die *„angelagerten" Moleküle durch bleibende Veränderungen irgendwie vor den anderen Molekülen des Lösungsmittels ausgezeichnet sind und*

deshalb nicht gegen andere Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht werden können, sondern der, daß sie nicht durch Moleküle des gelösten Stoffes verdrängt werden können.

Es hat natürlich jetzt keine Schwierigkeit, zu dem Fall überzugehen, daß die n Plätze in der Umgebung eines Moleküls 1 nicht strikt verboten sind, sondern nur eine geringere Wahrscheinlichkeit haben, hervorgerufen durch eine potentielle Energie ε. Ist ε_{11} die Energie zwischen zwei Molekülen 1 und 1, ε_{12} zwischen zwei Molekülen 1 und 2, ε_{22} zwischen zwei Molekülen 2 und 2, dann ist $\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2\varepsilon_{12}$. Wir haben dann in der bisherigen Rechnung jeweils zuviel Plätze abgezogen; dem zweiten Molekül sind die n Plätze nicht ganz verboten, sondern der Bruchteil $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ ist ihm noch erlaubt. Für das zweite Molekül 1 wird demnach bei den gleichen Vernachlässigungen wie oben die Zahl der möglichen Plätze

$$\left[N_1 + N_2 - \left(n\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) + 1\right)\right].^{1})$$

Man sieht daraus, daß das thermodynamische Potential folgende Form annimmt

$$-\frac{1}{kT}\frac{\partial F}{\partial N_2} = N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_1 + \frac{n\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) + 1}{2}\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right)^2.$$

Die oben angewandte Methode eignet sich auch zur Berechnung des Einflusses einer endlichen Molekülgröße auf das thermodynamische Verhalten, also zur Berechnung des dem gelösten Stoff zukommenden van der Waalschen b. Nehmen wir nämlich jetzt an, daß ein Molekül 1 nicht nur *einen* Platz, sondern ν-Plätze einnimmt. Die Gesamtzahl der Plätze, (die auch alle dem ersten Molekül zur Verfügung stehen), ist dann

$$\nu N_1 + N_2.$$

---

1) Beim dritten Glied haben wir ebenfalls zu beachten, was in der Anmerkung auf S. 638 gesagt wurde. Auch hier wollen wir annehmen, daß die Lösung so verdünnt ist, daß praktisch keine zwei Moleküle 1 nebeneinander liegen. Man könnte eventuell der Ansicht sein, daß dann überhaupt unsere ganze Rechnung sinnlos würde, wenn doch nie zwei Moleküle 1 nebeneinanderliegen. Das ist aber nicht der Fall. Es kommt nicht darauf an, ob tatsächlich Moleküle 1 nebeneinander liegen bzw. wie oft das vorkommt, sondern es kommt darauf an, ob prinzipiell ein solches Nebeneinanderliegen erlaubt ist, d. h. wie viele Anordnungen möglich sind.

Von diesen nimmt das erste Molekül 1 im ganzen ν ein. Für das zweite Molekül stehen dann nur noch

$$\nu N_1 + N_2 - \nu$$

Plätze zur Verfügung. Indem man wie bisher fortfährt, erhält man als Gesamtzahl der möglichen Anordnungen

$$\frac{\nu N_1 + N_2)(\nu N_1 + N_2 - \nu) \ldots (\nu N_1 + N_2 - \lambda\nu) \ldots (\nu N_1 + N_2 - (N_1 - 1)\nu)}{N_1!}$$

Durch Logarithmieren erhält man ganz entsprechend wie bisher

$$(7) \qquad N_1 + N_1 \ln \frac{\nu N_1 + N_2}{N_1} - \frac{1}{2} \frac{\nu N_1^2}{N_1 + N_2} .$$

Das thermodynamische Potential wird dann

$$-\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{\nu N_1 + N_2} + \frac{\nu}{2} \frac{N_1^2}{(\nu N_1 + N_2)^2} .$$

Durch Entwickeln enthält man hieraus:

$$(8) \qquad -\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial N_2} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} - \frac{\nu - 2}{2} \left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right)^2 .$$

Das Vorzeichen der Korrektur ist hier das entgegengesetzte wie im Fall der Hydratation. Der Unterschied ist der, daß dort die von dem Moleküle 1 verbotenen Plätze von Molekülen 2 eingenommen wurden, was hier nicht der Fall ist. Dadurch war bei der Hydratation die Zahl der Plätze für die Moleküle 2 relativ zur Gesamtzahl der Plätze größer als im Fall einer endlichen Molekulargröße. Demnach ist hier die freie Energie des Lösungsmittels höher, die Dampfdruckerniedrigung kleiner als nach dem Gesetz der verdünnten Lösungen.

Wir wollen jetzt noch die allgemeine Formel hinschreiben, wenn das gelöste Molekül ν Plätze einnimmt und außerdem n Plätze in seiner Umgebung für andere Moleküle 1 verboten sind. Das Vertauschungsglied ergibt sich dann durch Kombination der beiden obigen Betrachtungen. Die in N_1 quadratische Korrektion für das thermodynamische Potential wird dann

$$(9) \qquad -\left(\frac{N_1}{N_1 + N_2}\right)^2 \frac{\nu - 2 - n}{2} .$$

Die beiden Effekte können sich also gegenseitig kompensieren. Ein großes Molekül, welches ν Plätze einnimmt, und das gleichzeitig mit $\nu - 1$ Plätzen hydratisiert ist, wirkt ebenso wie ein

kleines Molekül, das einen Platz einnimmt und nicht hydratisiert ist. Der Rest des Korrektionsgliedes $-\frac{1}{2}\frac{N_1^2}{N_1+N_2}$ rührt, wie S. 637 gezeigt, von der Weiterentwicklung des Vertauschungsgliedes nach Potenzen von N_1/N_2 her.

Hiermit ist auch das in der Einleitung in Zweifel gezogene Verhalten des Bromsilbers klargestellt. Die Überlegung ist tatsächlich auch auf diesen Fall anwendbar, die Bromierung vermindert den Dampfdruck weiter, weil das dadurch aufgenommene Brom nicht durch Silber verdrängt werden kann.

Im nächsten Abschnitt wollen wir uns noch die Frage vorlegen, wieweit die Kräfte zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel unmittelbar das gewonnene Ergebnis modifizieren können, d. h. ob sie ebenfalls eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen bedingen. Es wird sich, wie schon erwähnt, herausstellen, daß dies nicht in Betracht kommt.

III. Der Einfluß der Kräfte

Wir wollen jetzt noch zeigen, wieweit die Kräfte zwischen Molekülen 1 und 2 allein imstande sind, eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen zu bedingen. Zu diesem Zweck idealisieren wir wieder weitgehend. Wir nehmen an, daß die Moleküle 1 um sich herum eine Kugelschale vom Volumen φ besitzen, derart, daß jedes Molekül, das sich in einer solchen Kugelschale befindet, eine potentielle Energie $-\varepsilon$ erhält. Wir wollen weiter annehmen, die Zahl der gelösten Moleküle N_1 sei so klein, daß praktisch keine Überdeckungen von solchen Kugelschalen vorkommen. Das Potential innerhalb der Kugeln soll konstant sein, außerhalb dagegen soll kein Potential herrschen. Diese Idealisation ist dann gerechtfertigt, wenn das wirkliche Kraftfeld des Moleküls 1 genügend stark nach außen abnimmt. Dann kann man durch Mittelbildung eine solche Kugelschale, wenigstens in erster Annäherung, abgrenzen.

Um die Verhältnisse genau zu übersehen, wollen wir zur Vereinfachung zuerst den Effekt in Gasen betrachten, also annehmen, daß das Gemisch der Moleküle 1 und 2 ein ideales Gas im Volumen V bildet und daß die Moleküle ein gegen

das Gesamtvolumen vernachlässigbares Eigenvolumen besitzen. Durch die Anwesenheit der Kugelschale um die Moleküle 1 herum wird die sonst gleichmäßige Verteilung der Moleküle 2 geändert, und zwar werden, wenn die Kräfte des Moleküls 1 anziehend auf 2 wirken, mehr Moleküle 2 in der Kugelschale sein als außerhalb. Die Verteilung stellt sich so ein, daß die freie Energie eines Moleküls 2 innen und außen gleich ist. Es bedeutet v_i und v_a das mittlere Volumen, daß einem Molekül 2 ($1/v$ Zahl der Moleküle in ccm) zur Verfügung steht, wenn es sich in der Kugelschale bzw. außerhalb befindet. Dann ist die mittlere freie Energie (für ein Gas identisch mit dem Gibbsschen Potential) für ein Molekül innerhalb bzw. außerhalb

$$(10)\qquad \begin{cases} f_i = -kT\ln v_i - \varepsilon + \text{const}, \\ f_a = -kT\ln v_a + \text{const}. \end{cases}$$

Gleichsetzen ergibt:

$$\frac{v_i}{v_a} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

in Übereinstimmung mit dem Boltzmannschen Satz. Bezeichnet $N = N_1 + N_2$ die Gesamtzahl der Moleküle, V das Gesamtvolumen und V_a das nicht von Kugelschalen eingenommene Volumen, so gilt ferner

$$(11)\qquad \begin{cases} V = N_1\varphi + V_a, \\ N_2 = N_1\dfrac{\varphi}{v_i} + \dfrac{V_a}{v_a}. \end{cases}$$

Hieraus folgt

$$v_a = \frac{N_1}{N_2}\varphi\left(e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right) + \frac{V}{N_2} = \frac{V}{N_2}\left(1 + \frac{N_1\varphi}{V}\left(e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)\right).$$

Somit wird das Gibbssche Potential

$$f_i = f_a = -kT\ln\frac{V}{N_2} - kT\ln\left(1 + \frac{N_1\varphi}{V}\left(e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)\right).$$

Durch die Existenz der potentiellen Energie $-\varepsilon$ wird demnach die freie Energie der Lösung gegenüber dem Fall gleichen Gesamtvolumens ohne potentielle Energie vermindert um

$$\Delta F = -N_2 kT\ln\left(1 + \frac{\varphi N_1 a}{V}\right)$$

wenn wir die Konstante $e^{+\frac{\varepsilon}{kT}} - 1$ mit a bezeichnen.

Entwickelt man den Logarithmus und die e-Potenz, so findet man als erstes Glied

$$-\frac{\varphi \cdot N_1 N_2}{V} . \tag{12}$$

Dieses Glied hat eine sehr einfache Bedeutung. Denken wir uns nämlich die Dichte des Gases 2 überall festgehalten, und bringen wir jetzt unsere Kugeln hinein, so bedeutet dieses Glied die gesamte Änderung der potentiellen Energie (also auch der freien Energie). Wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt, so ändert sich die freie Energie nur noch um Größen höherer Ordnung. Der Ausdruck (12) bedeutet tatsächlich eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösung. Der Partialdruck des Gases 2 wird geändert um

$$\Delta p = -N_2 k T \frac{N_1 a}{V^2\left(1+\frac{N_1 a}{V}\right)} .$$

Die Änderung hängt natürlich von N_1 ab.

Hierbei ist aber folgendes zu bedenken: Wir haben bei der obigen Betrachtung das Gesamtvolumen konstant gehalten. Denken wir uns aber unser Gasgemisch unter *konstantem äußeren Druck*, so stellt sich das Gleichgewicht so ein, daß der ganze Effekt kompensiert wird. Es wird nämlich

$$\frac{N_2}{V} = \frac{p}{k T}$$

konstant. ΔF wird von N_2 überhaupt unabhängig. Bei konstantem Druck ist also keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösung vorhanden. Das Gesamtvolumen ändert sich natürlich aus dem Grunde, weil Moleküle der Art 2 in die Kugelschalen gezogen werden.

Dasselbe haben wir zu erwarten, wenn wir zu Flüssigkeiten übergehen. Nur wird hier der Fall konstanten Gesamtvolumens noch viel bedeutungsloser, weil bei Flüssigkeiten nie konstantes Volumen, sondern immer konstanter Druck realisiert ist.

Dabei tritt aber die Schwierigkeit auf, daß wir über das Phasenvolumen von Flüssigkeiten d. h. über ihre freie Energie theoretisch nichts wissen. Wir sind so gezwungen, phänomenologische Begriffe einzuführen. Wir denken uns das flüssige Lösungsmittel, in dem die gelösten Moleküle mit ihren Kugelschalen eingebettet sind. Auch hier besteht der Effekt

darin, daß innerhalb der Kugelschalen eine größere Dichte des Lösungsmittels herrscht als außerhalb. Nur können wir die Dichteänderung nicht statistisch aus Molekulargrößen berechnen wie im Fall der Gase. Um sie zu finden, müssen wir die phänomenologische Kompressibilität des Lösungsmittels einführen. Wir nehmen an, daß diese bei den kleinen Volumänderungen, die in Betracht kommen, konstant sei. Die Kompressibilität ist definiert durch

$$\alpha = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} \tag{13}$$

Wir wollen die rein elastische Arbeit berechnen, die nötig ist, um ein Volumen v_0 um den kleinen Betrag Δv zu komprimieren. Dieser ergibt sich durch Integration zu

$$A = \int_{v_0}^{v_0-\Delta v_0} p\,dv = \frac{1}{\alpha}\int_{v_0}^{v_0-\Delta v_0} \ln\frac{v}{v_0}\,dv = \frac{1}{\alpha}\left[(v_0-\Delta v)\ln\frac{v_0-\Delta v}{v_0} + \Delta v\right]$$

Für kleine Δv kann man den Logarithmus entwickeln und findet

$$A = \frac{\Delta v^2}{2\alpha v_0} \tag{14}$$

Diese Gleichung entspricht dem Hookeschen Gesetz für elastische Körper.

Um den Betrag $\frac{\Delta v^2}{2\alpha v_0}$ wird die Energie und also die freie Energie eines Volumteils v_0 geändert, wenn es um Δv komprimiert (oder dilatiert) wird.

Verstehen wir unter v_a bzw. v_i das mittlere Volumen ($1/v$ Zahl der Moleküle pro ccm), das einem Molekül zur Verfügung steht, wenn es sich außerhalb bzw. innerhalb der Kugelschalen befindet, so ändert sich die gesamte Energie der Lösung beim Hineinsetzen der Kugelschalen um

$$\Delta F = N_i\frac{(v_i-v_0)^2}{2\alpha v_0} + N_a\frac{(v_a-v_0)^2}{2\alpha v_0} - \varepsilon N_i \tag{15}$$

denn $\frac{(v_i-v_0)^2}{2\alpha v_0}$ ist die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Molekül, das vor dem Hineinsetzen der Kugeln ein Volumen v_0 hatte, auf das Volumen v_i zu komprimieren, das es nachher hat. Es gilt ferner wieder Gleichung (11), also

$$v_i = \frac{v_a N_1 \varphi}{v_a N_2 - V + N_1 \varphi}$$

Zur Abkürzung wollen wir setzen

$$v_a = \frac{V}{N}(1+\delta) = v_0(1+\delta).$$

Da die Kompressibilität klein ist, so kann δ als klein gegen 1 angesehen werden. Damit wird nach einer leichten Umrechnung

$$2\alpha\,\Delta F = \frac{\delta^2 (V - \varphi N_1) V}{V\delta + \varphi N_1} - \frac{V\delta + \varphi N_1}{1+\delta}\,\frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} \tag{16}$$

Um die freie Energie des Gleichgewichts auszurechnen, setzen wir die Ableitung von F nach der Variabeln δ gleich Null. Daraus folgt dann

$$\delta = \frac{\varepsilon\alpha}{v_0}\,\frac{N_1\varphi + V\delta}{(1+\delta)^2 V} + \frac{\delta^2 V}{2\varphi N_1\left(1 + \frac{V\delta}{N_1\varphi}\right)}. \tag{17}$$

Wir entwickeln nun $2\alpha\,\Delta F$ nach Potenzen von δ bis zu den quadratischen Gliedern. Von δ selbst berücksichtigen wir nur das erste von δ unabhängige Glied. Weiter zu entwickeln hat keinen Sinn mehr, da unsere Ansätze) konstante Kompressibilität usw.) nicht genauer sind. Es wird dann nach Gleichung (16) und (17)

$$\left\{\begin{aligned} 2\alpha\,\Delta F = &-\frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1\varphi - \frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} V\delta + \frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1\varphi\delta + \frac{\delta^2 V^2}{\varphi N_1} \\ &- \delta^2 V \end{aligned}\right. \tag{16'}$$

und

$$\delta = \frac{\varepsilon\alpha}{v_0}\,\frac{\varphi N_1}{V}. \tag{17'}$$

Wenn man für ε nach unseren Kenntnissen über die Kräfte zwischen Ionen und Wasser eine obere Grenze berechnet[1]), so ergibt sich auch die Größenordnung von $\varepsilon\alpha/v_0$ als klein gegen 1. Somit nimmt ΔF im Gleichgewicht folgenden Wert an:

$$2\alpha\Delta F = -\frac{2\varepsilon\alpha}{v_0} N_1\varphi - \left(\frac{\varepsilon\alpha}{v_0}\right)^2 \left(N_1\varphi - \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}\right). \tag{18}$$

Auch hier rührt das erste Glied von der Energieänderung her, die eintritt, wenn wir die Kugeln hineinsetzen, bevor sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen kann.

Solange wir V konstant halten, ergibt schon das erste Glied dieser Formel eine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen. Denn es ist $\frac{1}{v_0} = \frac{N_2}{V}$. Bei konstantem V

1) Vgl. z. B. A. Gyemant, Ztschr. f. Phys. 30. S. 240. 1924.

ist also ΔF in erster Näherung von dem Produkt $N_1 \cdot N_2$ abhängig. Halten wir aber v_0 konstant, indem wir den äußeren Druck konstant halten, so kann die erste Näherung allein keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen geben. Demnach scheint nur das quadratische Glied mit $\varphi^2 N_1^2/V$ eine Abweichung, wenn auch nur für das Potential des Stoffes 1, geben zu können. Aber auch dieses Glied verschwindet wieder, wie wir gleich zeigen werden, wenn wir auf konstanten äußeren Druck umrechnen. Das ist auch anschaulich leicht erklärlich. Das Glied $\left(\frac{s\,\alpha}{v_0}\right)^2 \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}$ ist positiv und rührt von der elastischen Arbeit her, die man leisten muß, um die Moleküle außerhalb der Kugelschalen unter Zug von v_0 auf v_a zu bringen. (Es ist ja $v_a > v_0$.) Wenn wir nun die Zugwirkung aufheben, so wird gerade diese Arbeit wieder gewonnen.

Die Umrechnung auf konstanten Druck gestaltet sich folgendermaßen: Die freie Energie der Lösung ist bei zunächst konstantem Volumen V_0

$$F_L(V_0) = F_R(V_0) + \Delta F \tag{19}$$

[$F_R(V_0)$ freie Energie des reinen Lösungsmittels beim ursprünglichen Volumen V_0.] Die freie Energie der Lösung beim Volumen $V_0 + \Delta V$ ist dann

$$F_L(V_0 + \Delta V) = F_L(V_0) + \left(\frac{\partial F_L}{\partial V}\right)_{V_0} \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F_L}{\partial V^2}\right)_{V_0} \Delta V^2. \tag{20}$$

Wir bestimmen nun ΔV so, daß der äußere Druck der Lösung beim Volumen $V_0 + \Delta V$ ebenso groß ist, wie der äußere Druck des reinen Lösungsmittels beim Volumen V_0. Diesen äußeren Druck wollen wir sogar gleich Null setzen. Es wird dann

$$-p_R(V_0) = \left(\frac{\partial F_R}{\partial V}\right)_{V_0} = 0 \tag{21}$$

und

$$-p_L(V_0 + \Delta V) = \left(\frac{\partial F_L}{\partial V}\right)_{V_0 + \Delta V} = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_{V_0} + \left(\frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}\right) \Delta V = 0 \tag{21'}$$

also

$$\Delta V = -\frac{\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial V}\right)_{V_0}}{\left(\frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}\right)_{V_0}} \tag{22}$$

$\frac{\partial^2 F_L}{\partial V^2} \cong \frac{\partial^2 F_R}{\partial V^2}$ ist aber nichts anderes als $1/\alpha V_0$, wenn α die Kompressibilität des reinen Lösungsmittel ist. Somit wird nach Gleichung (19), (20), (21) und (22) die Energie noch einmal um den Betrag

$$\Delta' F = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial V}\right)^2 \cdot \alpha V_0$$

vermindert. Für ΔF brauchen wir hierin nur das erste Glied von (16') zu berücksichtigen. Damit wird nach Gleichung (16')

$$\Delta' F = -\frac{1}{2}\,\frac{\varepsilon^2 \varphi^2 N_1^2 N_2^2}{V^3}\,\alpha$$

und

$$2\alpha\,\Delta' F = -\left(\frac{\varepsilon\alpha}{v_0}\right)^2 \frac{\varphi^2 N_1^2}{V}\,.$$

Es ergibt sich somit bei Umrechnung auf konstanten Druck als Gesamtänderung der freien Energie, die durch das Hineinbringen der Kugelschalen bewirkt wird,

$$\Delta F + \Delta' F = -\frac{\varepsilon\varphi N_1 N_2}{V} - \left(\frac{\varepsilon\alpha}{V}\right)^2 \frac{N_1 \varphi N_2^2}{2\alpha}\,. \tag{23}$$

Hierin ist aber

$$V = V_0(1 + \alpha p)\,,$$

wobei N_2/V_0 durch den äußeren Druck gegeben, daher bei der Differentiation nach N_2 bei konstantem Druck konstant zu setzen ist.

Tatsächlich ergibt sich also keine Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen. Durch die Einwirkung der gelösten Moleküle auf das Lösungsmittel läßt sich also rein energetisch die Hydratation nicht erklären. Die Änderung der freien Energie $\Delta F + \Delta' F$ kann zu den linearen Gliedern in dem Ausdruck Gleichung (2) gerechnet werden. Der Hydratationseffekt beruht lediglich darauf, daß infolge der potentiellen Energie zwischen den gelösten Molekülen und dem Lösungsmittel *nicht mehr alle Anordnungen gleich wahrscheinlich sind.* Sonst spielen die Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelösten Molekülen keine Rolle für das Verhalten des Lösungsmittels, während sie den Dampfdruck des gelösten Stoffes natürlich herabsetzen (Verkleinerung von f_1). (Die Hydratations*wärme* läßt sich selbstverständlich nur durch die Kräfte berechnen.)

II. Teil

Zur Thermodynamik binärer Gemische

Einleitung

Das thermodynamische Verhalten eines Systems ist bestimmt, wenn seine Zustandsgleichung bekannt ist. Diese Zustandsgleichung kann nicht aus den allgemeinen Prinzipien der Thermodynamik erschlossen werden, sondern muß aus verfeinerten (molekulartheoretischen) Betrachtungen heraus — häufig in mehr oder weniger willkürlicher Weise — angesetzt werden. Für unser Problem, das Verhalten eines Gemisches zweier neutraler chemisch nicht reagierender Flüssigkeiten, wurden im wesentlichen zwei solche Versuche unternommen. Es möge der Gedankeninhalt der beiden Theorien im folgenden kurz wiedergegeben werden.

Die Dolezaleksche[1]) Theorie geht von dem Gedanken aus, daß ein Gemisch sich als wirkliches „Gemisch" verhält, das heißt die Komponenten des Gemisches bestehen nebeneinander und unabhängig voneinander, ohne sich zu beeinflussen. Die physikalischen Eigenschaften eines solchen Gemisches setzen sich dann additiv aus denen der Komponenten zusammen. Beispielsweise soll der Dampfdruck eines solchen Gemisches sich linear aus den Dampfdrucken der Komponenten zusammensetzen. (Proportional der Konzentration). Alle diejenigen Gemische, bei denen Einwirkungen der beiden Komponenten aufeinander vorhanden sind, muß Dolezalek als anormal bezeichnen. (Dolezalek ist allerdings der Ansicht, daß Abweichungen von der Linearität schon auf Dissoziationen usw. zurückzuführen sind). Die Erfahrung hat nun gelehrt, daß die meisten Gemische in diesem Sinn anormal sind. Wir werden solche Einwirkungen als normal zulassen. Für den Grenzfall, wo die Einwirkungen verschwinden, wird natürlich die Dolezaleksche Theorie richtig sein.

Im Gegensatz dazu steht die Theorie von van der Waals.[2])

---

1) F. Dolezalek, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. S. 31. **64**. 727. **71**. 191. **83**. 41. **95**. 585; vgl. auch den Bericht von Timmermanns in Journ. de Chim. Phys. **19**. S. 169. 1921.

2) Vgl. z. B. G. C. Schmidt, Ztschr. f. phys. Chem. **99**. S. 71; van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik, Teil II oder den Bericht von Timmermanns, a. a. O.

Van der Waals steht auf dem Standpunkt, daß ein Gemisch als ein neues physikalisches Individium zu betrachten sei, als eine neue Flüssigkeit mit zunächst unbekannten Eigenschaften. Für diese neue Flüssigkeit setzt nun aber van der Waals die Gültigkeit seiner Zustandsgleichungen wie für eine einfache Flüssigkeit voraus. Er gelangt so zu der Definition einer Größe p_e, das ist der Dampfdruck (gegeben durch die Zustandsgleichung) einer Flüssigkeit, welche dieselben Werte der charakteristischen Konstanten a und b hat. Um die Aufgabe vollständig zu lösen, muß noch angegeben sein, wie sich die Konstanten dieser fingierten Flüssigkeit aus den entsprechenden Konstanten der reinen Komponenten berechnen lassen. (Mit Einführung einer neuen für das betreffende Gemisch charakteristischen Konstanten). Die große Kompliziertheit dieser Theorie gestattet kaum quantitative Resultate zu ziehen. Van der Waals begnügt sich damit, nur qualitativ die möglichen Fälle festzustellen. (In guter Übereinstimmung mit der Erfahrung). Um zu einfachen Gesetzen zu gelangen, muß er die unbekannte Größe p_e in den Gleichungen stehen lassen.

Im folgenden soll nun versucht werden, auf einem anderen, einfacheren und physikalisch anschaulicheren Weg das Problem zu lösen. Wir werden uns insofern auf den van der Waalschen Standpunkt stellen, als wir auch das Flüssigkeitsgemisch als „neues physikalisches Individium" betrachten, bzw. Einwirkungen der Komponenten des Gemisches aufeinander zulassen. Als anormal werden wir ein Gemisch erst dann bezeichnen, wenn durch den Mischungsvorgang die chemische Beschaffenheit einer Komponente verändert wird, beispielsweise wenn, wie bei Wasser häufig vorher getrennte Moleküle sich zu einem Komplex assoziieren. Es wird sich dann herausstellen, daß das ganze Verhalten unseres Systems vollständig durch eine einzige Größe, die Mischungswärme, bestimmt ist, die hier eine vollkommen analoge Rolle spielt, wie die Verdampfungswärme in der Theorie der einheitlichen Flüssigkeiten.

Es ist im allgemeinen einfacher die Zustandsgleichung nicht in der gewöhnlichen Form $p = f(v, T)$ zu benutzen, sondern in der sogenannten kanonischen Form, wo eine der charakteristischen thermodynamischen Funktionen für jede

Phase als Funktion der zugehörigen Variabeln ausgedrückt wird (z. B. die Entropie, oder die freie Energie).

Wir werden die Plancksche Funktion Φ benutzen, und unsere Aufgabe besteht darin, diese Funktion für alle Phasen des Systems zu bestimmen. Wir betrachten zunächst vollkommen mischbare Flüssigkeiten, und haben dann zwei Funktionen Φ^1 und Φ^2 zu berechnen, wobei Φ^1 sich auf die flüssige Phase, Φ^2 sich auf die Dampfphase bezieht. Handelt es sich um teilweise mischbare Flüssigkeiten, so kommt noch eine dritte Funktion Φ^3 hinzu, die sich auf die zweite flüssige Phase bezieht.

§ 1. Statistische Ansätze

Die Plancksche Funktion Φ ist definiert durch die Beziehung $\Phi = S - \frac{U + pV}{T}$. Für den Dampf werden wir die idealen Gasgesetze voraussetzen, so daß also Φ^2 als bekannt anzusehen ist. Für die Flüssigkeit kann pV vernachlässigt werden. Es bleibt also nur noch U und S für die Flüssigkeit zu bestimmen. Ferner sei die Temperatur so hoch gewählt, daß Quantenabweichungen von den klassischen Gesetzen nicht auftreten. Mangels einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten müssen wir für die Energie den gleichen Ansatz machen, wie für feste Körper:

$$U = U_0 + 3NkT. \tag{1}$$

Um endlich noch zu einem Ansatz für U_0 zu gelangen, betrachten wir ein möglichst einfaches Modell für das Flüssigkeitsgemisch. Wir nehmen an, daß die Moleküle in der Flüssigkeit in Form eines kubischen Gitters angeordnet seien. Für die temperatur-unabhängige potentielle Energie U_0 sollen nur die Kraftwirkungen zweier unmittelbar benachbarter Moleküle aufeinander maßgebend sein. Es wirken also auf ein Molekül nur die 6 am nächsten benachbarten Moleküle (gleichgültig, welcher der beiden Komponenten des Gemisches das Molekül angehört). Für eine jede solche Kombination zweier Moleküle setzen wir nun eine bestimmte Energie an. Es kommen dreierlei Kombinationen vor:

1. Zwei Moleküle derselben Sorte, und zwar der Sorte a liegen nebeneinander (Energie u_a).

2. Zwei Moleküle der Sorte b liegen nebeneinander (Energie u_b).

3. Zwei Moleküle verschiedener Sorte liegen nebeneinander (Energie $u_{a,b}$).

Es wird dann:

$$U = \alpha u_a + \beta u_b + \gamma u_{ab}.$$

Die Koeffizienten α, β, γ geben an, wie oft die entsprechenden Kombinationen in dem betrachteten Gitter vorkommen. Diese Koeffizienten wollen wir nun bestimmen.

Die Verteilung der Moleküle sei schon die wahrscheinlichste. Greifen wir dann irgendein Molekül aus dem Gitter heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieses ein Molekül der Sorte a ist $= \frac{N_a}{N_a + N_b} \cdot N_a$ bedeutet die gesamte Anzahl der Moleküle der Sorte a. Greifen wir noch irgendein zweites von den 6 dem ersten benachbarten Molekülen heraus, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieses eines der Sorte a bzw. b ist $\frac{6N_a}{N_a + N_b}$ bzw. $\frac{6N_b}{N_a + N_b}$. Die Wahrscheinlichkeit einer Kombination $a - a$ ist also $\frac{3N_a^2}{(N_a + N_b)^2}$, da wir ja bei unserer Betrachtung jede Kombination doppelt gerechnet haben, wenn es sich um Kombinationen der ersten beiden Klassen handelt. Für die Koeffizienten α, β, γ ergibt sich sofort

$$\alpha = \frac{3N_a^2}{N_a + N_b}, \quad \beta = \frac{3N_b^2}{N_a + N_b}, \quad \gamma = \frac{6N_a N_b}{N_a + N_b}.$$

Führen wir statt der N die Konzentrationen ein und setzen

$$\frac{N_a}{N_a + N_b} = x, \quad \frac{N_b}{N_a + N_b} = 1 - x, \quad N_a + N_b = N,$$

so ergibt sich

$$U_0 = 3N\left(u_a x^2 + u_b (1-x)^2 + 2u_{ab} x(1-x)\right). \tag{2}$$

Nun ist aber $-3N(u_a + u_b - 2u_{a,b}) = \lambda_{a,b}$ nichts anderes als die Mischungswärme beim absoluten Nullpunkt und bei unendlicher Verdünnung; denn beim Lösungsvorgang von einem Mol des Stoffes a in einer unendlichen Menge von b wird gerade die Energie von $3N$ Bindungen $a - a$ und von $3N$ Bindungen $b - b$ frei, dafür die Energie von $6N$ Bindungen $a - b$ gebunden. Andererseits ist $-3Nu_a = \lambda_a$ die Verdampfungswärme des Stoffes a. Also ist

$$U_0 = \lambda_{ab} x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b (1-x) \tag{3}$$

$\lambda_{ab} x(1-x)$ ist die Mischungswärme bei der beliebigen Konzentration x.

Hieraus sieht man, daß unser Ansatz viel allgemeiner ist, als es der Ableitung entspricht. Z. B. erkennt man sofort, daß dasselbe herauskommt, wenn nicht nur die 6 benachbarten Moleküle, sondern außerdem die zwölf im Abstand $\varepsilon\sqrt{2}$ befindlichen wirken, wenn ε der Abstand der 6 am nächsten benachbarten ist. Überhaupt wird unser Ansatz allgemein gelten, wenn die Wirkungen auf jedes Molekül nur von dem Ort und der Art der benachbarten abhängen, und die Energie sich additiv aus den Energien dieser „Bindungen" zusammensetzt.

Die Entropie S setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der erste Teil rührt von der Vertauschbarkeit der Moleküle her und ist

$$S_1 = -k\left(N_a \ln x + N_b (\ln (1-x)\right) \tag{4}$$

Der zweite Teil rührt von den spezifischen Wärmen her. Um ihn zu berechnen, müßten wir das Produkt aller Eigenschwingungen unseres Körpers bilden. Wir würden für das Gemisch jedoch — wenn wir wieder das Modell des dreidimensionalen Gitters benützen wollten — auf große mathematische Schwierigkeiten stoßen. Wir kommen einfacher zum Ziele, wenn wir unsere Flüssigkeit durch ein Kontinuum approximieren. Hierfür liefert die Debyesche Theorie den fertigen Wert der Entropie

$$S_2 = 3Nk \ln \frac{cT\varepsilon}{q} \tag{5}$$

wobei c eine universelle Konstante, q die Schallgeschwindigkeit der betreffenden Flüssigkeit, $\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{V}{N}}$ der mittlere Molekülabstand bedeutet. Wir haben nur noch nötig, ε/q für das Gemisch zu berechnen. Das kann aber auf Grund eines eindimensionalen Modells, das leicht zu behandeln ist, geschehen. Um unsere Überlegungen nicht zu unterbrechen, wollen wir hier die fertige Formel benutzen, und die Rechnungen im Anhang durchführen.

Es ergibt sich

$$\frac{q}{\varepsilon} = \left(\frac{q_a}{\varepsilon_a}\right)^x \cdot \left(\frac{q_b}{\varepsilon_b}\right)^{1-x}$$

$\varepsilon_a q_a$ usw. sind die entsprechenden Größen im einheitlichen Körper. Dann wird

$$(6)\quad S = S_1 + S_2 = -k\left(N_a \ln x + N_b \ln(1-x)\right) + N_a k_a + N_b k_b.$$

k_a, k_b sind Konstante der einheitlichen Komponenten, die noch in bestimmter Weise von der Temperatur abhängen. Die Plancksche Funktion läßt sich dann sofort angeben:

$$(7)\quad \begin{cases} \frac{1}{k}\Phi^1 = -\left(N_a \ln x + N_b \ln(1-x)\right) + N_a k_a + N_b k_b \\ \qquad + \frac{N}{kT}\left(\lambda_{ab}\, x(1-x) - \lambda_a x - \lambda_b (1-x)\right) + 3N. \end{cases}$$

Für die Dampfphase läßt sich Φ^2 ebenfalls sofort angeben (da die idealen Gasgesetze gültig sein sollen). Bezeichnen wir mit y die Konzentration des Stoffes a im Dampf, so wird

$$(8)\quad \frac{1}{k}\Phi^2 = -\left(N_a \ln y + N_b \ln(1-y)\right) + N_a \varphi_a + N_b \varphi_b - N \ln \varphi.$$

Die φ hängen nur von den Stoffen und T ab. Die N beziehen sich natürlich auf den Dampf.

Zu unserem Ansatz für die Energie ist noch folgendes zu bemerken. Der Ansatz erfordert, daß die Mischungswärme unabhängig davon ist, ob man ein Mol des Stoffes a in einer unendlichen Menge von b löst, oder ein Mol b in einer unendlichen Menge a. Zweitens ist die Mischungswärme unabhängig von der Temperatur. Beide Forderungen sind aber in der Natur nicht streng erfüllt. Der Grund liegt nicht in dem Ansatz für U_0 sondern darin, daß wir den temperaturabhängigen Bestandteil der Energie $= 3NkT$ gesetzt haben, die spezifische Wärme also konstant. Dieser Umstand wird bei den späteren Betrachtungen noch eine Rolle spielen.

Wir sind nun so weit, daß wir die thermodynamischen Methoden anwenden können um zu den uns interessierenden Gesetzen zu gelangen.

§ 2. Ableitung der Dampfdruckformeln

Wir haben lediglich das allgemeine Gleichgewichtsprinzip der Thermodynamik anzuwenden. Dieses sagt aus, daß im Falle des Gleichgewichts die thermodynamischen Potentiale eines jeden Stoffes in allen Phasen gleich sind. Die thermodynamischen Potentiale sind definiert als Ableitungen der Funktion Φ nach den Molekülzahlen. Wir haben 4 Ausdrücke zu bilden:

$$(9)\quad \begin{cases} \frac{1}{k}\frac{\partial \Phi^1}{\partial N_a} = \mu_a{}^1 = -\ln x + \varkappa_a + \frac{\lambda}{kT}(1-x)^2 \\ \frac{1}{k}\frac{\partial \Phi^1}{\partial N_b} = \mu_b{}^1 = -\ln(1-x) + \varkappa_b + \frac{\lambda}{kT}x^2 \\ \frac{1}{k}\frac{\partial \Phi^2}{\partial N_a} = \mu_a{}^2 = -\ln y + \varphi_a - \ln p \\ \frac{1}{k}\frac{\partial \Phi^2}{\partial N_b} = \mu_b{}^2 = -\ln(1-y) + \varphi_b - \ln p \end{cases}$$

Die Konstanten λ_a .. sind dabei mit den Konstanten k_a, k_b zu $\varkappa_a$, $\varkappa_b$ vereinigt worden, und für λ_{ab} wurde der Kürze halber λ geschrieben. Es muß dann

$$(10)\qquad \mu_a{}^1 = \mu_a{}^2 \qquad \mu_b{}^1 = \mu_b{}^2$$

sein.

μ ist eine quadratische Funktion von x. Unter den vielen willkürlichen Ansätzen, die schon für μ gemacht worden sind, befindet sich auch dieser, von Kuenen einmal benutzt, ohne daß er jedoch theoretische Anhaltspunkte hatte, noch eine physikalische Bedeutung den Konstanten beilegte. Geprüft wurde der Ansatz von van der Waals in dem Falle von Schwefelsäure–Wasser, und, da dieses Gemisch sich sicherlich anormal verhält, nicht bestätigt.

Die Gleichgewichtsbedingungen (10) liefern zwei Gleichungen für die Variabeln x, y, p, T. Wir können zunächst y eliminieren und gewinnen so p als Funktion von x für jedes vorgegebene T. Faßt man $\varkappa$ und φ zu p_a, p_b zusammen, so gewinnt man durch delogarithmieren und addieren endlich, wenn man alles auf ein Mol bezieht

$$(11)\qquad p = p_a x e^{-(1-x)^2\frac{\lambda}{RT}} + p_b(1-x)e^{-x^2\frac{\lambda}{RT}}.$$

Durch Einsetzen der Werte $x = 0$ und $x = 1$ erkennt man (natürlich auch durch Verfolgung unserer Ableitung), daß p_a, p_b nichts anderes ist als der Dampfdruck des Stoffes a bei der Temperatur T.

Die *Partialdrucke* erhält man, indem man p eliminiert. Es folgt für das Verhältnis der Partialdrucke

$$(12)\qquad \frac{\pi_a}{\pi_b} = \frac{y}{1-y} = \frac{x}{1-x}\,\frac{p_a}{p_b}\,e^{-\frac{\lambda}{RT}(1-2x)}$$

Wir haben also sowohl den gesamten Druck, als auch die Partialdrucke als Funktion von x und T gewonnen. Man sieht,

daß die Dampfdruckkurven vollkommen durch die Dampfdrucke der reinen Komponenten und die Mischungswärme bestimmt sind. Hier erhellt die große Einfachheit gegenüber der van der Waalschen Theorie. Unsere Formel stimmt mit der van der Waalschen in der Abhängigkeit von x überein, wenn man für p_c eine entsprechend einfache Abhängigkeit von x voraussetzt. Setzt man aber für p_c, den Druck „des einheitlich gedachten Gemisches", den Wert aus der van der Waalschen Zustandsgleichung und für die Konstanten, die aus kinetischen Betrachtungen folgenden Werte ein, so resultiert eine vollkommen unübersichtliche Abhängigkeit von x.

Aus unserer Gleichung folgt ferner, daß der Dampfdruck linear von x abhängt, sobald $\lambda = 0$ wird. Es besteht also nicht der geringste Grund, aus einer Abweichung von der Linearität auf ein anormales Verhalten des Gemisches zu schließen, wie es Dolezalek tat. Schließlich folgt noch aus der Partialdruckgleichung der Satz, daß die Partialdrucke sich wie die Dampfdrucke der reinen Komponenten verhalten, wenn $x = \frac{1}{2}$ wird (Satz 1).

Bevor wir die weitere Diskussion unserer Gleichungen vornehmen, wollen wir zunächst noch die Verhältnisse bei teilweise mischbaren Flüssigkeiten untersuchen.

§ 3. Teilweise mischbare Flüssigkeiten. Kritischer Entmischungspunkt

Sind die beiden Komponenten des Gemisches nicht vollkommen mischbar, so bilden sich zwei flüssige Phasen, die beide im allgemeinen beide Komponenten enthalten. Das Gleichgewicht der drei Phasen ist bestimmt durch die vier Gleichungen

$$\left\{\begin{array}{l} \mu_a^1 = \mu_a^2 = \mu_a^3 \\ \mu_b^1 = \mu_b^2 = \mu_b^3 \end{array}\right. \tag{13}$$

μ_a^1 und μ_a^2 sind durch (9) angegeben. μ_a^3 ist der Form nach identisch mit μ_a^1. Nur ist x, die Konzentration der einen flüssigen Phase, durch die Konzentration der andern flüssigen Phase, die wir mit z bezeichnen wollen, zu ersetzen. Wir besitzen vier Gleichungen für die 5 Variabeln x, y, z, p, T. Nehmen wir zunächst auf den Dampf keine Rücksicht, so bestehen die beiden Gleichungen

$$\mu_a^1 = \mu_a^3 \qquad \mu_b^1 = \mu_b^3, \tag{14}$$

durch welche x und z als Funktion von T vollständig bestimmt ist. Die Gleichungen (14) geben also für jede Temperatur die Mischbarkeit unseres Systems an.

Beim Verändern der äußeren Bedingungen (der unabhängigen Variabeln) eines Systems kann es vorkommen, daß zwei Phasen identisch werden. Die Punkte in denen dies geschieht, heißen kritische Punkte. Für uns kommen zwei kritische Punkte in Betracht:

1. Eine der beiden flüssigen Phasen wird mit der Dampfphase identisch.

2. Die beiden flüssigen Phasen werden identisch.

Der erste Fall kommt natürlich auch bei einfachen Flüssigkeiten vor. (Gewöhnlicher kritischer Punkt). Uns interessiert vor allem der zweite Fall. (Kritischer Entmischungspunkt).

Der kritische Entmischungspunkt ist dadurch bestimmt, daß in ihm die erste und die zweite Ableitung von μ nach der Zusammensetzung verschwindet. Es ist dabei gleichgültig, ob man μ_a oder μ_b nimmt. Also sind die Bedingungen für den kritischen Entmischungspunkt:

$$\frac{\partial \mu_a^1}{\partial x} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \mu_a^1}{\partial x^2} = 0 \tag{15}$$

(wir wählen μ_a^1, weil wir x und T als unabhängige Variable gewählt haben). Wir haben somit 2 Gleichungen zur Bestimmung von x und T im kritischen Punkt.

Aus (9) und (15) folgt

$$-\frac{1}{x} - \frac{2\lambda}{RT}(1-x) = 0 \qquad \frac{1}{x^2} + \frac{2\lambda}{RT} = 0,$$

oder

$$x_k = \frac{1}{2} \qquad T_k = -\frac{\lambda}{2R}. \tag{16}$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich zahlreiche wichtige Schlüsse ziehen: Die Konzentration der beiden Komponenten ist im kritischen Punkt gleich. Nach Satz 1 verhalten sich also im kritischen Punkt die Partialdrucke wie die Dampfdrucke der reinen Komponenten. Es möge bemerkt werden, daß Herzfeld für Mischkristalle gefunden hat, daß x_k in der Nähe von $\frac{1}{2}$ liegt. (Nicht genau).

Die kritische Temperatur ist in äußerst einfacher Weise

aus der Mischungswärme berechenbar. Sie erhält einen positiven Wert nur dann, wenn λ negativ ist. Nun wird aber nachher gezeigt werden, daß T_k immer ein oberer kritischer Punkt ist, d. h. für $T > T_k$ tritt vollständige Mischbarkeit, für $T < T_k$ Entmischung ein. Es folgt also aus (16) der Satz: Ist die Mischungswärme positiv, so sind die Flüssigkeiten bei allen Temperaturen vollständig mischbar. (Satz 2).

Man kann (16) dazu benutzen um statt λ die kritische Temperatur T_k in die Gleichungen einzuführen. Aus $\frac{\lambda}{RT}$ wird dann $-\frac{2T_k}{T}$. Z. B. kann man dies in den beiden Gleichungen (14) tun, welche die Mischbarkeit bestimmen. Man erhält dann:

$$(17)\qquad \begin{cases} \ln x + \frac{2T_k}{T}(1-x)^2 = \ln z + \frac{2T_k}{T}(1-z)^2 \\ \ln(1-x) + \frac{2T_k}{T}x^2 = \ln(1-z) + \frac{2T_k}{T}z^2 \end{cases}$$

Da sich die Konstanten $\varkappa$ auf beiden Seiten in (9) wegheben, so kommt in diesen Gleichungen nichts anderes vor, als das Verhältnis T/T_k. Es folgt der Satz: Drückt man die Temperatur in Einheiten der reduzierten Temperatur T/T_k aus, so ist die Mischbarkeit eine universelle Funktion dieser reduzierten Temperatur. (Unabhängig von der Natur des Gemisches. *Gesetz der korrespondierenden Zustände*). (Satz 3.)

Diese Tatsache kann dazu dienen, die Gleichungen (17) wesentlich zu vereinfachen.

Die Gleichungen (17) werden natürlich durch den Ansatz $x = z$ gelöst (vollständige Mischbarkeit). Uns interessieren hauptsächlich die Lösungen, wo dies nicht der Fall ist. Nun ist wegen Satz 3 keine Komponente vor der andern ausgezeichnet (etwa durch individuelle Stoffkonstanten). Soll trotzdem $x \neq z$ sein, so ist das nur möglich, wenn $x = 1 - z$, d. h. die Mischbarkeitskurve symmetrisch zu $x = \frac{1}{2}$ liegt. Die Gleichungen (17) werden dann

$$(18)\qquad \ln\frac{1-x}{x} = \frac{2T_k}{T}(1-2x)$$

Der Dreiphasendruck, das ist der Dampfdruck bei Koexistenz der drei Phasen ergibt sich durch Kombination von (18) mit (11).

(18) ist eine einfache transzendente Gleichung, die sich auf graphischem Weg leicht lösen läßt. Man setzt

$$\ln \frac{1-x}{x} = \alpha \qquad \frac{2T_k}{T}(1-2x) = \beta$$

und sucht den Schnittpunkt der α- und β-Kurven auf.

Trägt man die so erhaltenen Punkte in einem $x - T$ Diagramm auf, so erhält man die ausgezogene Kurve in Fig. 5, die den typischen Verlauf der bekannten Mischbarkeitsdiagramme zeigt. Die Temperatur ist in Bruchteilen der kritischen Temperatur aufgetragen. Die Kurve gilt für alle normalen Gemische. Teilweise Mischbarkeit tritt also nur für $T < T_k$ ein.

Die Theorie liefert lediglich einen oberen kritischen Entmischungspunkt, während in der Natur (allerdings nicht so häufig) untere kritische Punkte bekannt sind. Überlegen wir uns einmal anschaulich, wodurch die Mischung zustande kommt.

Mischung tritt dann ein, wenn die freie Energie des Gemisches kleiner ist, als die freie Energie der beiden Komponenten. Die freie Energie setzt sich nun aus 3 Teilen zusammen: 1. U_0, 2. dem Teil, der von der Vertauschbarkeit der Moleküle herrührt, 3. dem Teil, der von den spezifischen Wärmen herrührt. Die beiden letzten Teile sind für hohe Temperaturen proportional der Temperatur. Der zweite Teil ist immer „mischungsfreundlich", weil durch den Mischungsvorgang das System an Ungeordnetheit zunimmt. Der Einfluß von U_0 kann verschieden sein, je nach dem Vorzeichen von λ. Für den dritten Teil hatten wir den gewöhnlichen klassischen Ansatz gemacht. Dieser setzt voraus, daß die Bewegung der Moleküle in einfachen quasielastischen Schwingungen besteht. Dann wird die spezifische Wärme unabhängig vom Stoff und der Temperatur. Macht man diesen Ansatz, so sieht man aus (5) und (6), daß dieser Bestandteil ohne Einfluß auf die Mischbarkeit ist. Nimmt nun U_0 bei der Mischung zu ($\lambda = 0$) so ist der erste Bestandteil mischungsfeindlich. Da aber U_0 temperaturunabhängig ist, die beiden andern Teile aber proportional T, so gibt es ein Gebiet, wo der erste Bestandteil überwiegt, also keine Mischung eintritt.

Bei steigender Temperatur muß auf jeden Fall der zweite Bestandteil überwiegen, also Mischung eintreten (oberer kritischer Punkt). Ist der erste Bestandteil auch noch mischungsfreundlich, so tritt immer Mischung ein (Satz 2).

Nun ist aber der Ansatz für die spezifischen Wärmen sicher nicht richtig. Die spezifische Wärme der Flüssigkeiten ist weder von T noch vom Stoff unabhängig (von Quantenabweichungen ganz abgesehen). Beim Mischen wird also außer der durch U_0 verschuldeten Wärmetönung noch eine von T abhängige Wärmetönung hinzutreten. Ferner aber kann die Abweichung von dem Werte $3k$ der spezifischen Wärme zur freien Energie einen mischungsfreundlichen Bestandteil beitragen, der mit steigender Temperatur sinkt (oder einen mit steigendem T steigenden mischungsfeindlichen). Auf diese Weise kann auch ein unterer kritischer Punkt zustande kommen, der sich jedoch mit unsern Mitteln nicht berechnen läßt.

Die Überlegung zeigt, daß wir nur erwarten dürfen, im großen und ganzen die Verhältnisse richtig wiedergegeben zu haben. Hiermit ist die vollständige Theorie im Rahmen der Voraussetzungen geleistet.

§ 4. Vergleich mit der Erfahrung

1. Der Verlauf der Dampfdruckkurven

Die Figg. 1, 2 und 3 zeigen den Verlauf der Dampfdruckkurven bei einigen Gemischen. Die gestrichelten Kurven

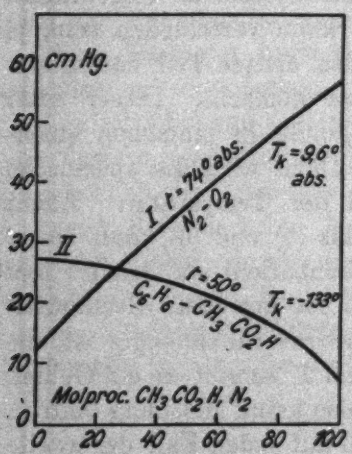


Fig. 1

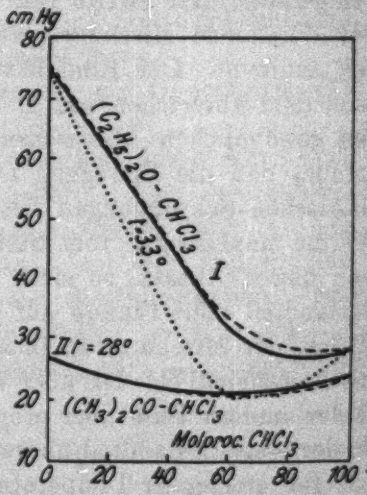


Fig. 2

geben nach den Zahlenangaben von Landolt-Börnstein den experimentellen Verlauf wieder, die ausgezogenen Kurven den

theoretischen nach Formel 11 und 12, wenn man λ aus einem Werte der experimentellen Kurve berechnet, die punktierten Kurven, wenn das thermochemisch gemessene λ benutzt wird. Man sieht, daß die theoretischen Kurven überall den richtigen Verlauf zeigen, und auch quantitativ recht gut stimmen, am

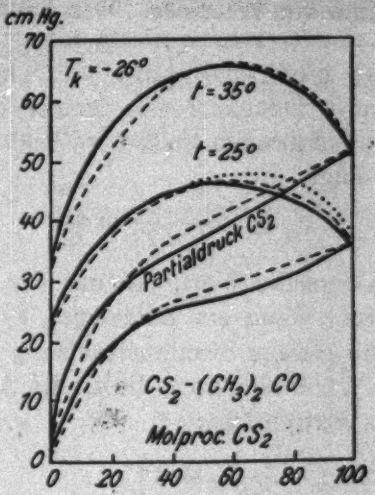


Fig. 3

besten natürlich da, wo die Kurven von der geraden Form wenig abweichen, also bei kleinem λ oder großem T (verglichen mit T_k). In Fig. 1 ist überhaupt keine Abweichung merklich.

Die berechneten Werte von λ und daraus nach (16) von T_k sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1

	λ thermochem. experimentell	λ aus der Dampfdruckkurve	T_k
Benzol–Essigsäure . . .	− 450 − 540	− 560 cal	− 133°
Schwefelkohlenstoff–Aceton	− 1800	− 985	− 26°
Äthyläther–Chloroform . .	+ 2100 + 2010	+ 854	unbegrenzt mischbar
Stickstoff–Sauerstoff . . .	—	− 38,5	9,6° abs.
Aceton–Chloroform . . .	+ 1900 + 1100	+ 468	unbegrenzt mischbar

Die berechneten Mischungswärmen stimmen dem Vorzeichen und der ungefähren Größe nach mit den (ziemlich un-

genauen) Messungen überein (die alle bei Zimmertemperatur gemacht sind, während unsere Angaben für den absoluten Nullpunkt gelten).

Wir wollen noch einige allgemeine Angaben über den Verlauf der Dampfdruckkurven machen. Vor allem sind die Maxima und Minima von Interesse. Wir haben nur zu bilden:

$$(19)\quad \frac{\partial p}{\partial x} = \left(2x(1-x)\frac{\lambda}{RT} + 1\right)\left(p_a e^{-(1-x)^2\frac{\lambda}{RT}} - p_b e^{-x^2\frac{\lambda}{RT}}\right).$$

Setzt man *erstens* den zweiten Faktor = 0, und ersetzt λ nach (16) durch T_k so folgt

$$(20)\quad x_m = \frac{1}{2} - \frac{T}{4T_k}\ln\frac{p_a}{p_b}.$$

Das ist auch derselbe Wert, der aus der Bedingung folgt, daß der Dampfdruck dann ein Extremum wird, wenn Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung haben ($x = y$ in Gleichung (12)). Wir bilden noch die zweite Ableitung $\partial^2 p/\partial x^2$ an der Stelle des Extremums:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right)_m = \left(2x(1-x)\frac{\lambda}{RT} + 1\right)\left(2p_a\frac{\lambda}{RT}(1-x)e^{-(1-x)^2\frac{\lambda}{RT}} + 2p_b\frac{\lambda}{RT}xe^{-x^2\frac{\lambda}{RT}}\right).$$

Ist $\lambda > 0$ so handelt es sich stets um ein Minimum. Ist $\lambda < 0$, so handelt es sich um ein Maximum, wenn die erste Klammer positiv ist, d. h. wenn

$$\frac{T_k}{T} < \frac{1}{4x_m(1-x_m)};$$

der Bruch rechts ist immer $\geqq 1$. Also wird die Bedingung verschärft: $\frac{T_k}{T} < 1$, und es handelt sich dann um ein Maximum, wenn wir uns im Gebiet der vollständigen Mischbarkeit befinden. Man kann also allgemein sagen: Die Dampfdruckkurve vollständig mischbarer Flüssigkeiten läuft im wesentlichen (in der Umgebung des Extremums) konvex nach unten, wenn die Mischungswärme positiv ist, und konvex nach oben, wenn die Mischungswärme negativ ist.

Gelegentlich ist es von Interesse zu wissen, wie hoch man die Temperatur wählen muß, damit das Extremum verschwindet. Man erhält sofort:

$$T > \frac{|\lambda|}{R\left|\ln\frac{p_a}{p_b}\right|} \tag{21}$$

Hierbei hängen natürlich p_a und p_b noch von der Temperatur ab.

Die Fig. 5 hat noch ein anderes Interesse. Nach Versuchen von Konowalow[1]) wird das Maximum, wenn man sich der kritischen Mischungstemperatur nähert, immer mehr von folgender Form ⌒. Die Figur zeigt deutlich das Breiterwerden des Maximums mit sinkender Temperatur (die Temperatur ist von der kritischen nicht sehr weit entfernt).

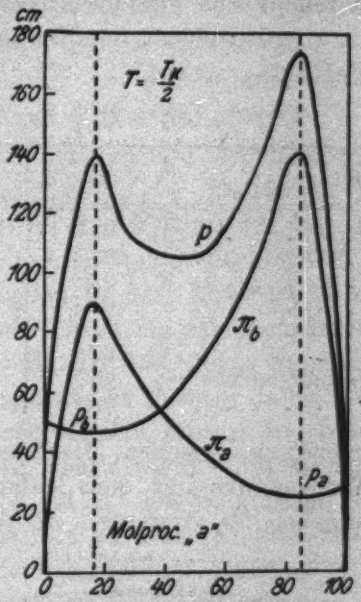


Fig. 4

Die übrigen Extrema der Dampfdruckkurven erhält man, wenn man in (19) *zweitens* den ersten Faktor = 0 setzt. Es wird dann

$$x = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{T}{T_k}}$$

Man sieht, daß x nur dann reell wird, wenn $T < T_k$, also im Gebiet teilweiser Mischbarkeit. Diese Extrema liegen bereits

1) D. Konowalow, Ann. 10. S. 360. 1903.

im instabilen Gebiet, wie Fig. 4 zeigt. Die Kurven sind mindestens von da ab instabil, wo die Partialdrucke größer werden als die Dampfdrucke ihrer reinen Komponenten.

2. Die Mischbarkeit und der kritische Punkt

Zunächst prüfen wir das Gesetz, wonach $x = \frac{1}{2}$ ist. Es wurden (wie auch bei den Dampfdruckkurven) nur Systeme verwendet, die nicht Wasser als einen Bestandteil enthalten (wegen des anormalen Verhaltens von Wasser, Dipole). Das Gesetz wurde, wie Tab. 2 zeigt, in einigen Fällen gut bestätigt, in einigen Fällen zeigen sich größere Abweichungen. Um die Frage endgültig zu entscheiden, müßten noch umfassendere Messungen zur Verfügung stehen.

Tabelle 2

Stoff	x_k	
Hexan–Methylalkohol	0,53	
Hexan–Phenol	0,53	
Heptan–Phenol	0,55	Es sind immer die Konzentrationen angegeben, die größer als $\frac{1}{2}$ sind
Oktan–Phenol	0,57	
Hexan–Nitrobenzol	0,57	
Phenol-Isopentan	0,58	
Schwefelkohlenstoff–Methylalkohol	0,62	
Resorcin–Benzol	0,67	

Der Zusammenhang zwischen Mischungswärme und kritischem Entmischungspunkt ließ sich leider nicht prüfen, da naturgemäß gerade bei den Systemen, wo der kritische Punkt

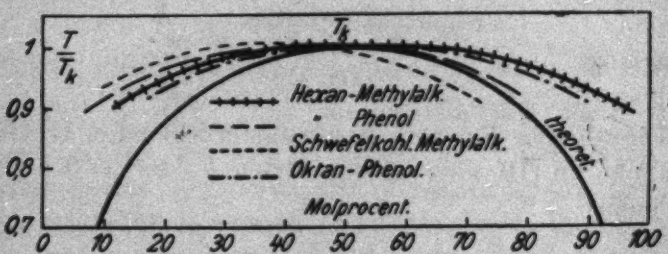


Fig. 5

bei gewöhnlichen Temperaturen liegt, die Dampfdruckkurven nicht gemessen sind. Wohl aber ließ sich die Frage nach der Mischbarkeit bei einigen Systemen prüfen. Das Ergebnis zeigt Fig. 5.

Wie man sieht, sind die Abweichungen ziemlich groß, und zwar durchweg so, daß die theoretische Kurve eine bessere Mischbarkeit zeigt, als die experimentellen. Zu genaueren Prüfungen reichen die Messungen bei weitem nicht aus. Die Kurven sind immer nur in der Nähe des kritischen Punktes gemessen, der weitere Verlauf also unsicher. Aber eine interessante Tatsache läßt sich doch an Fig. 5 erkennen. Verschiebt man nämlich die experimentellen Kurven so, daß ihr Maximum genau bei $x = \frac{1}{2}$ liegt, so lassen sie sich untereinander ziemlich genau zur Deckung bringen (Gesetz der korrespondierenden Zustände).

Die Abweichung von der theoretischen Kurve scheint also überall gleicher Natur zu sein. Jedenfalls aber liefert die Theorie den richtigen Typus der Kurve.

In der vorliegenden Theorie der binären Gemische wurde der Einfluß vernachlässigt, der gerade in dem ersten Teile dieser Arbeit (Theorie der Hydratation) als der allein wesentliche bezeichnet wurde: nämlich der Einfluß, der dadurch auf das Vertauschungsglied in dem Ausdruck für die freie Energie ausgeübt wird, daß nicht mehr alle Anordnungen der Moleküle in dem gedachten Raumgitter gleich wahrscheinlich sind. Es hat keine Schwierigkeit, die Theorie dahin zu verallgemeinern. Es kommt uns jedoch nicht darauf an, eine der Erfahrung sich möglichst eng anschließende Zustandsgleichung zu erhalten, sondern es ist der Zweck unserer Untersuchung, die einzelnen Einflüsse, die zu einer Abweichung von dem Gesetz der verdünnten Lösungen führen, getrennt zu erhalten, und zu zeigen, wozu die physikalisch durchsichtigsten und einfachsten Annahmen führen. Zustandsgleichungen, die sich enger an die Erfahrung anschließen und die mehr thermodynamisch empirisch abgeleitet wurden, sind von der van der Waalsschen Schule[1]) und anderen[2]) angegeben worden. Diese Zustandsgleichungen sind aber meist kompliziert oder molekulartheoretisch undurchsichtig.

---

1) Van der Waals-Kohnstamm, Lehrbuch der Thermodynamik 2. Bd.

2) Vgl. z. B. auch R. Lorenz, Die Naturwissenschaften 14. Heft 5, S. 81 und andere Arbeiten.

Anhang

Die Schallgeschwindigkeit in Gemischen

Wir haben noch eine Formel abzuleiten, nach der man die Schallgeschwindigkeit in Gemischen aus den Schallgeschwindigkeiten der einheitlichen Körper berechnen kann. Wir können uns dabei auf ein sehr schematisches Modell beschränken, weil der dadurch begangene Fehler in gleicher Weise auch bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit einheitlicher Körper begangen wird. Haben wir es mit einer nichtreibenden Flüssigkeit zu tun, so existieren nur longitudinale Schwingungen. Es genügt, ein eindimensionales Modell zu betrachten. Wir nehmen an, die Moleküle seien auf einer unendlichen Geraden in dem konstanten Abstand s angeordnet, und die Kräfte zwischen je zwei Molekülen seien elastisch (proportional der Entfernung aus der Ruhelage jedes der beiden Moleküle). Für ein solches System von elastisch gekoppelten Massenpunkten haben Born und Kármán[1]) die Ansätze geliefert. Wir haben nur diese Ansätze zu verallgemeinern.

Die Differentialgleichung des n-ten Massenpunktes lautet dann, wenn wir mit ξ_n die Verrückung des n-ten Massenpunktes aus der Gleichgewichtslage und mit α^n_{n+1} den Koeffizienten der elastischen Kraft zwischen dem n-ten und $n+1$-ten Massenpunktes bezeichnen

$$(1) \qquad m_n \ddot{\xi} = \alpha^n_{n+1} \xi_{n+1} + \alpha^n_{n-1} \xi_{n-1} - \xi_n \left(\alpha^n_{n-1} + \alpha^n_{n+1}\right)$$

Als Lösung dieser Differentialgleichung machen wir den Ansatz (λ Wellenlänge, a_n Amplitude)

$$(2) \qquad \xi_n = a_n e^{i\left(\nu t + \frac{2\pi n s}{\lambda}\right)} = a_n e^{i(\nu t + n\varphi)}$$

Bis jetzt gelten die Überlegungen für jede beliebige Anordnung der Moleküle. Für das Folgende wollen wir voraussetzen, daß die Verteilung der Moleküle die wahrscheinlichste sei. Nun ist aber die wahrscheinlichste Verteilung lediglich dadurch festgelegt, daß angegeben ist, wie oft zwei ungleichartige Moleküle nebeneinander liegen (vgl. § 1). Alle Verteilungen, die diesen Bedingungen genügen, sind physikalisch

1) M. Born und Th. v. Kármán, Phys. Ztschr. 1912. S. 297; vgl. auch O. Stern, Ann. d. Phys. 51. S. 237. 1916.

gleichwertig. Wir setzen die Verteilung voraus, die uns am bequemsten ist, nämlich eine periodische Anordnung der Moleküle. Freilich ist die Länge einer solchen Periode durchaus nicht willkürlich, sondern hängt von der Konzentration ab, ja es kann sogar sein, daß die kleinste Periode sämtliche Moleküle des Körpers umfaßt (wenn die Konzentration ein kompliziertes rationales Verhältnis bildet). Beschränken wir uns aber auf einen gewissen Grad von Genauigkeit, so können wir verlangen, daß eine Periode nicht mehr als beispielsweise 1000 Moleküle enthält.

Bezeichnen wir mit k die Zahl der Moleküle in einer Periode, so wird $\alpha_{n+k}^{n+k+1} = \alpha_n^{n+1}$ und die Anzahl unserer Gleichungen $= k$. Setzen wir (2) in (1) ein, so erhalten wir die k-Gleichungen

$$(3)\quad \begin{cases} 0 = a_n\left(\nu^2 - \dfrac{\alpha_{n+1}^n + \alpha_{n-1}^n}{m_n}\right) + a_{n+1}\dfrac{\alpha_{n+1}^n}{m_n}e^{i\varphi} + a_{n-1}\dfrac{\alpha_{n-1}^n}{m_n}e^{-i\varphi} \\ \quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ 0 = a_{n+k-1}\left(\nu^2 - \dfrac{\alpha_{n+k}^{n+k-1} + \alpha_{n+k-2}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}}\right) + a_{n+k}\dfrac{\alpha_{n+k}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}}e^{i\varphi} \\ \qquad + a_{n+k-2}\dfrac{\alpha_{n+k-2}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}}e^{-i\varphi} \end{cases}$$

Sollen diese Gleichungen Lösungen für die a ergeben, so muß die Determinante verschwinden:

$$(4)\quad \begin{vmatrix} \nu^2 - \dfrac{\alpha_{n+1}^n + \alpha_{n-1}^n}{m_n} & \dfrac{\alpha_{n+1}^n}{m_n}e^{i\varphi} & 0 & 0 & \cdots & \dfrac{\alpha_{n-1}^n}{m_n}e^{-i\varphi} \\ \dfrac{\alpha_n^{n+1}}{m_{n+1}}e^{-i\varphi} & \nu^2 - \dfrac{\alpha_{n+2}^{n+1} + \alpha_n^{n+1}}{m_{n+1}} & \dfrac{\alpha_{n+2}^{n+1}}{m_{n+1}}e^{i\varphi} & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\ \dfrac{\alpha_{n+k}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}}e^{i\varphi} & 0 & \cdots & 0 & \dfrac{\alpha_{n+k-2}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}}e^{-i\varphi} & \nu^2 - \dfrac{\alpha_{n+k-2}^{n+k-1} + \alpha_{n+k}^{n+k-1}}{m_{n+k-1}} \end{vmatrix}$$

Dies ist eine Hermitesche Determinante k-ten Grades als Säkulargleichung zur Bestimmung von ν^2. (Eine Hermitesche

Det. hat symmetrisch zur Hauptdiagonalen konjugiert komplexe Glieder, Hauptdiagonale reell.) Eine solche Gleichung hat k reelle Wurzeln. Es existieren also k verschiedene Frequenzen. Doch brauchen wir diese nicht einzeln zu kennen, wir brauchen nur das Produkt aller ν^2. Dieses ist aber wieder einer Determinante k-ten Grades gleich, die sich aus (4) sofort bilden läßt, indem man die Glieder mit ν^2 wegläßt. Die so entstandene Determinante läßt sich durch fortgesetztes Entwickeln nach Unterdeterminanten ausrechnen. Man erhält so das Produkt aller ν^2

$$\prod_{\nu_i^2=1}^{i=k} \nu_i^2 = \prod_{i=1}^{i=k} \frac{a_i^i + 1}{m_i} 2(1 - \cos k\varphi) \tag{5}$$

In einem aus zwei Komponenten bestehenden Gemisch kommen dreierlei α vor: α_a, α_b, α_{ab}. Unsere Beziehungen werden aber sehr wesentlich vereinfacht, wenn wir für $\alpha_{a,b}$ eine einfache Voraussetzung machen. Wir setzen

$$\alpha_{ab} = \sqrt{\alpha_a \alpha_b}. \tag{6}$$

Begründet kann der Ansatz damit werden, daß er bei allen einfachen Kraftgesetzen gültig ist, z. B. wenn α proportional ist der Masse jedes der beiden Moleküle. Natürlich müßte man dann auch $u_{ab} = \sqrt{u_a u_b}$ setzen, was scheinbar im Widerspruch steht mit § 1. Hier, bei der Berechnung der Schallgeschwindigkeit handelt es sich aber um ein ganz anderes Problem, als bei den thermodynamischen Betrachtungen. Wir benutzen hier ein ganz anderes Modell und setzen voraus, daß die so gefundene Beziehung auch für alle anderen Modelle gültig bleibt.

Ferner wollen wir die Wellenlänge immer groß gegen die Periodenlänge wählen, was wegen der Beschränktheit von k immer möglich ist. Setzt man dann (6) in (5) ein, entwickelt den cos und bezeichnet mit c_a, c_b die Konzentrationen, so erhält man

$$\prod \nu_i^2 = \left(\frac{\alpha_a}{m_a}\right)^{c_a k} \left(\frac{\alpha_b}{m_b}\right)^{c_b k} \frac{4\pi^2 \varepsilon^2 k^2}{\lambda^2}. \tag{7}$$

Zunächst betrachten wir den Spezialfall, daß alle Moleküle gleichartig sind, dann hindert uns nichts, $k = 1$ zu setzen. Wir bekommen dann

$$\nu^2 = 4\pi^2 \frac{\varepsilon^2}{\lambda^2} \frac{\alpha}{m}, \quad q = \varepsilon \sqrt{\frac{\alpha}{m}}. \tag{8}$$

Es hindert natürlich auch nichts, die Periode willkürlich auf zwei zu vergrößern. Man bekommt dann

$$\nu_1^2 \nu_2^2 = \frac{16\pi^2 a^2}{\lambda^2}\left(\frac{\alpha}{m}\right)^2.$$

Diese willkürliche Vergrößerung der Periode kann selbstverständlich auf die Schallgeschwindigkeit keinen Einfluß haben. Also muß

$$\nu_2^2 = 4\frac{\alpha}{m}. \tag{9}$$

Die zweite Frequenz, die nur durch Vergrößerung der Periode hinzugekommen ist, ist aber von ganz anderer Größenordnung als die Schallfrequenz (da $\frac{a}{\lambda} \ll 1$), vor allem unabhängig von λ. Diese Schwingung zweiter Art besteht in

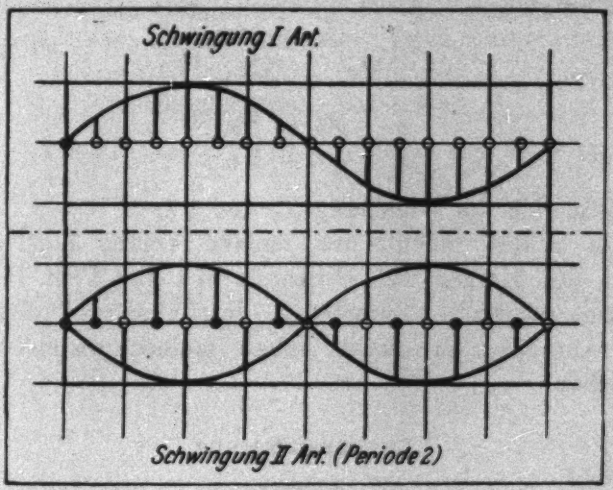


Fig. 6 u. 7

einem Gegeneinanderschwingen der Moleküle, so daß jedes zweite Molekül fast die gleiche Phase hat, zwei aufeinanderfolgende, aber ein Phasendifferenz von etwas mehr als π. Zur Veranschaulichung diene Fig. 6 und 7. I entspricht der Schallfrequenz Formel (8), II der schnellen Frequenz Formel (9).

Uns interessiert die Frequenz erster Art. Natürlich ist diese auch in einem Gemisch von der gleichen Größenordnung wie in einem einheitlichen Körper. Alle übrigen $k-1$ Schwingungen sind von der zweiten Art. Diese

Schwingung erster Art muß selbstverständlich auch unabhängig von der Periodenlänge sein. (Sie ändert sich bei geringen Konzentrationsänderungen, die schon große Änderung der Periodenlänge herbeiführen können, wenig.) Diese Bedingungen kann man dahin zusammenfassen:

Der Ausdruck von ν^2 enthält als Faktor

1. die Größe ε^2/λ,

2. ein Produkt α/m, und zwar so, daß die Summe der Exponenten gleich eins wird.

Außerdem wird:

3. ν^2 unabhängig von k selbst.

4. ν^2 für $c_a = 1$ identisch mit (8).

Nach diesen Bedingungen läßt sich der Ausdruck für ν^2 leicht angeben, es muß sein:

$$\nu^2 = \left(\frac{\alpha_a}{m_a}\right)^{c_a} \left(\frac{\alpha_b}{m_b}\right)^{c_b} \frac{4\pi^2 \varepsilon^2}{\lambda^2}$$

oder

$$\frac{q}{\varepsilon} = \left(\frac{q_a}{\varepsilon_a}\right)^{c_a} \left(\frac{q_b}{\varepsilon_b}\right)^{c_b} \tag{10}$$

also tatsächlich die Gleichung (6) des § 1.

Zum Schluß möchte ich meinen beiden hochverehrten Lehrern, den Herren Geh. Sommerfeld und Prof. Herzfeld für reiche wertvolle Ratschläge, letzterem außerdem noch für die Anregung zu dieser Arbeit meinen wärmsten Dank aussprechen.

Zusammenfassung

I. Teil

Die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes werden als in einem Gitter angeordnet betrachtet. Die Abweichung vom Gesetz der verdünnten Lösungen im Sinne der Hydratation kommt dadurch zustande, daß in der Umgebung eines gelösten Moleküls eine Anzahl von Plätzen für andere gelöste Moleküle verboten oder durch Kräfte unwahrscheinlich gemacht sind, nicht aber für Moleküle des Lösungsmittels. Die Moleküle des Lösungsmittels in der Umgebung des gelösten Moleküls sind durch keine bleibenden Änderungen von den anderen ausgezeichnet. Die Kräfte zwischen gelösten

Molekülen und Lösungsmittel haben auf das Verhalten des Lösungsmittels keinen direkten Einfluß, sondern bewirken nur, daß die Gleichwahrscheinlichkeit der Anordnungen gestört ist.

II. Teil

Die Moleküle werden ebenfalls in einem Gitter angeordnet. Es wird je ein Ansatz gemacht für die gegenseitige potentielle Energie zwischen je zwei Molekülen. Es wird gefragt, wie oft es vorkommt, daß zwei Moleküle der gleichen bzw. verschiedener Art nebeneinander liegen. Dann folgt auf einfachem thermodynamischem Weg das gesamte Verhalten der Mischung. Es werden einfache Beziehungen für den Dampfdruck und die Mischbarkeit abgeleitet. Diese werden mit der Erfahrung verglichen. Den Anhang bildet eine Untersuchung über die Eigenschwingungen eines Gemisches, die für die spezifische Wärme notwendig ist.

(Eingegangen 7. Mai 1926)

2. *Kathodenzerstäubungsprobleme;* *von Artur v. Hippel*

(I. Mitteilung)

(Hierzu Tafel XI bis XV)

Über die Natur und den Ladungszustand der bei Kathodenzerstäubung emittierten Metallteilchen[1])

1. Vorbemerkung

Schon vor etwa 70 Jahren entdeckte Plücker (1) die kathodische Zerstäubung von Metallen im Glimmstrom, vor etwa 35 Jahren (2) begann man der quantitativen Seite des Vorgangs stärkere Aufmerksamkeit zu schenken, und seit jener Zeit beschäftigen sich über sechzig Arbeiten mit den physikalischen Bedingungen der Erscheinung und den erzielten Zerstäubungsprodukten. Trotzdem liegt der eigentliche Mechanismus der Kathodenzerstäubung noch fast völlig im Dunkeln, und mit empirischen Rezepten sucht man bis in die jüngste Zeit hinein (3, 4) zu technisch einwandfreien Metallspiegeln zu gelangen, da sich aus den Meßergebnissen keine tieferen Gesetzmäßigkeiten erschließen ließen.

Diese Sachlage ist um so unbefriedigender, je mehr die Forschung Interesse an der Untersuchung dünnster Materialschichten gewinnt. Was nützt hier die vielfach bequeme Herstellungsmethode durch Zerstäubung, wenn man die ursprünglichen Bausteine nicht kennt, aus denen sich eine Zerstäubungsschicht bildet, und daher außerstande ist, ein vom Massivzustande des Metalles abweichendes Verhalten wirklich zu deuten. Im Empfinden dieses Mangels an einer experimentell gestützten Theorie, die den Zerstäubungsvorgang beherrscht und die Zerstäubungsprodukte in ihrem Aufbau erklärt, ist die vorliegende Arbeit als erste einer Reihe von Untersuchungen entstanden.

1) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen—Sachsen—Schlesien d. D. Phys. Ges. in Jena am 31. Mai 1926.

2. Die bisherigen Kenntnisse von den Zerstäubungspartikeln

Die Frage nach der *Größe* der im Glimmstrom kathodisch herausgeschleuderten Metallteilchen hat man bislang experimentell durch Untersuchung des entstehenden Niederschlages zu beantworten unternommen. Beobachtungen im Ultramikroskop (5, 6, 7) zeigen, daß in der Ölimmersion Teilchengrößen innerhalb des ganzen Sichtbarkeitsbereiches der Submikronen, d. h. von etwa 5 $\mu\mu$ bis 500 $\mu\mu$, vorkommen. Zu einen Wert von etwa 100 $\mu\mu$ führen Berechnungen von Houllévigue (8), die sich auf Beobachtung der Partikelanzahl nach Entwicklung des Niederschlages in Quecksilberdampf sowie auf Messung des Schichtwiderstandes als Funktion der Dicke stützen. Aus solchen Befunden jedoch auf die Teilchengröße in der Entladungsbahn rückzuschließen, scheint unmöglich; auch für atomar kondensierende Partikeln muß als Durchgangsstadium bis zur Bildung massiver Schichten der kolloidale und mikrokristalline Zustand in Frage kommen, ganz abgesehen davon, daß die Anwendung der geschilderten Untersuchungsmethoden völlig unkontrollierbare Strukturänderungen herbeiführen kann.

Zu der Frage nach dem *Ladungszustand* der emittierten Partikeln haben eine große Anzahl Autoren Stellung genommen, teilweise auf Grund hypothetischer Überlegungen, teilweise gestützt auf indirekte experimentelle Beobachtungen wie: Starke Bestäubung der Anode oder Kathode, Abhängigkeit der Beschlagsdichte vom Kraftlinienzug und Glimmlicht usw. Direkte Versuche zur Bestimmung der Teilchenladung stammen von Houllé ville (9) und neuerdings von Knoll (10); leider wurde bei diesen mit undefinierten Betriebsbedingungen bzw. unsauberen Gasbedingungen gearbeitet. Sekundäre Erscheinungen elektrischer und chemischer Natur treten aber, wie der Verfasser an anderer Stelle an Hand eines größeren experimentellen Materials näher zeigen wird, derart leicht bei der Kathodenzerstäubung auf, daß nur ganz einwandfreie Vorbedingungen den primären Effekt zu messen gestatten.[1]) So wird der Wider-

1) Einen Beweis für solche Sekundärvorgänge liefert auch die eben erschienene interessante Untersuchung von Güntherschulze (Ztschr. f. Phys. 36. S. 563. 1926), deren Meßergebnisse sich wohl noch in anderem Sinne, als es dort geschehen, deuten lassen. Es wird darauf in der angekündigten Arbeit näher eingegangen werden.

spruch in den bisherigen Beobachtungen — die Mehrzahl der Autoren neigt dazu, einen negativen Ladungszustand der Partikeln anzunehmen, während ein kleinerer Teil an positive Ionen glaubt (vgl. Literatur bei Knoll (10) — verständlich, zugleich aber auch wird keiner der widerstreitenden Ansichten überwiegende Beweiskraft zuzusprechen sein.

3. Prinzip einer neuen, direkten Meßmethode der Teilchengröße

Aus der Kritik an den bisher vorliegenden Arbeiten folgt die Forderung nach einer Untersuchungsmethode, welche den Metallstaub noch während seines Fluges zwischen Kathode und Auffangplatte zur Größenmessung bringt. Diese läßt sich durch folgende Überlegung gewinnen:

Bei der Frage nach der Teilchengröße handelt es sich eigentlich nur um die Alternative: „Atom" oder „Nichtatom", denn im zweiten Falle wird *keine definierte* Partikelgröße zu erwarten sein, sondern eine in *weitem Größenintervall* verteilte Folge von Brocken des Kathodenmaterials, ausgeschleudert durch einen elektrisch eingeleiteten Zerreißvorgang des Metalls. Hierbei könnten natürlich gewisse Häufungsstellen in der Größe der Trümmer auftreten, hervorgerufen durch die kristallinen Eigenschaften der zerstäubenden Elektrode; das oben erwähnte bisherige Beobachtungsmaterial ließe sich in dieser Richtung deuten. Abgesehen von dieser Nebenfrage läßt sich die Problemstellung aber dahin präzisieren, die experimentelle Methode auf den *quantitativen* Nachweis des Auftretens oder Fehlens *atomarer* Effekte zu gründen.

Damit ist der Weg zum Einschlagen einer *spektroskopischen* Untersuchungsmethode gegeben: In der Glimmentladung müssen die Zerstäubungspartikeln mit Elektronen und Ionen zusammenstoßen, dadurch, falls es sich um Atome handelt, Anregung erfahren und — vor allen Dingen ihre Resonanzlinien — emittieren.[1]) Gelingt es, die Resonanzlinien des Kathodenmetalles *direkt vor*

1) Der Nachweis des Auftretens von Metallinien in der Paschenschen Hohlkathode (11) ist nicht mit diesem möglichen Effekt zu identifizieren, da es sich dort — ebenso wie in früheren Beobachtungen von W. Wien (12) und J. Stark (13) — um einen groben Verdampfungsmechanismus handeln kann und die beobachtete Serienemission auf die allernächste Umgebung der Kathode beschränkt scheint.

der Auffangplatte des Zerstäubungsbeschlages außerhalb des Kathodendunkelraumes nachzuweisen, so ist damit die *Möglichkeit* einer atomaren Natur der Teilchen bewiesen, *Gewißheit* jedoch läßt sich nur durch eine *neue Methode der „quantitativen spektroskopischen Dampfdruckmessung" und ihren Vergleich mit einer unabhängig davon aus der Beschlagsdichte zu entnehmenden Kontrolle* erlangen.

a) Die spektroskopische Dampfdruckmessung

Das Prinzip der Methode ist, die Intensität zweier Spektrallinien verschiedener Elemente unter gleichen Anregungsverhältnissen miteinander quantitativ zu vergleichen, und bei bekannter Atomzahl N des einen Elementes daraus die Atomzahl N' des andern, also den unbekannten Dampfdruck, zu ermitteln. Welche Gesichtspunkte hierbei zu beachten sind, ergibt die folgende Überlegung:

Die Emissionsintensität einer Spektrallinie drückt sich quantentheoretisch (14) durch die Beziehung aus:

$$J_e = h \cdot \nu_{ik} N_k (a_{k-i} + b_{k-i} \cdot \varepsilon_{ik}) \tag{1}$$

wobei N_k die Anzahl der im Anregungszustand k befindlichen Atome, ν_{ik} den Quantensprung zum Grundzustand i, a_{k-i} die spontane Übergangswahrscheinlichkeit und b_{k-i} die durch die Anregungsquelle erzwungene zusätzliche Übergangswahrscheinlichkeit bedeuten. N_k hängt wieder mit der Gesamtzahl N der gleichartigen Atome in der Form zusammen:

$$N_k = N \cdot g_k \cdot f(k) \tag{2}$$

g_k drückt das Quantengewicht des k-ten Zustandes, $f(k)$ die Anregungswahrscheinlichkeit aus. Die Größen g_k, a_{k-i} und b_{k-i} sind von den Anregungsbedingungen unabhängig, solange nicht durch starke elektrische Felder usw. die Zahl der vorher zulässigen Bahnen erweitert wird oder eine neue Möglichkeit strahlungsloser Übergänge, etwa durch Stöße zweiter Art, auftritt. Da b_{k-i} ferner mit der Anregungswahrscheinlichkeit b_{i-k} übereinstimmt, ist in allen normalen Fällen kleiner Energiedichte ε_{ik} im Strahlungsraum, d. h. für $N_k \ll N$, die erzwungene Emission gegenüber der spontanen zu vernachlässigen.

So folgt als *Intensitätsverhältnis* der Emission zweier Spektrallinien nach (1) und (2):

$$\frac{J_s}{J_{s'}} = \frac{\nu_{ik} \cdot g_k \cdot a_{k-i}}{\nu_{i'k'} \cdot g_{k'} \cdot a_{k'-i'}} \frac{N}{N'} \cdot \frac{f(k)}{f(k')} \tag{3}$$

wobei $N = N'$ wird, wenn es sich um dasselbe Element handelt.

Betrachtet man das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien benachbarter Frequenz im Temperaturgleichgewicht, so gilt nach der Boltzmannschen Statistik näherungsweise: $f(k) = f(k')$. Entsprechend wird sich eine *größenordnungsmäßige* Gleichheit der Anregungswahrscheinlichkeiten derselben Linien bei Anregung durch Elektronenstoß ergeben, falls es sich um Linien *desselben Termtyps* und *homologer Elemente* handelt und um *Elektronengeschwindigkeiten*, die im Mittel die *Anregungsspannung* der betrachteten Linien *erheblich überschreiten*, so daß die Differenz der beiden Anregungsspannungen dagegen nicht ins Gewicht fällt. Treffen diese Voraussetzungen zu und ist ferner dafür gesorgt, daß bei der Anregung durch Elektronenstoß die Quantengewichte und Übergangswahrscheinlichkeiten in dem oben besprochenen Sinne ungeändert bleiben, so gilt:

$$\left(\frac{J_s}{J_{s'}}\right)_{\text{Temp.}} = \left(\frac{J_s}{J_{s'}}\right)_{\text{Stoß}} = C \frac{N}{N'} \tag{4}$$

Die Konstante C kann demnach aus dem Intensitätsverhältnis der Emission der beiden Spektrallinien im Temperaturgleichgewicht oder einer gleichwertigen Messung der Absorption, der anormalen Dispersion oder Magnetorotation (14) entnommen werden. Läßt sich außerdem das Intensitätsverhältnis der beiden Spektrallinien messen und die Atomzahl pro Volumeneinheit N für das eine Element angeben, so ist die Atomzahl N', also *der gesuchte Dampfdruck des zweiten Elementes, bestimmt.*

In dem zur Diskussion stehenden Fall der Kathodenzerstäubung lassen sich alle für die Gültigkeit von (4) gemachten Voraussetzungen erfüllen: *Als homologe Elemente mit Resonanzlinien benachbarter Frequenz und gleichem Termtyp* stehen *Quecksilber und Cadmium* mit den *Interkombinations*linien $1s - 2p_2$ und den Wellenlängen $\lambda = 2536{,}7$ und $\lambda = 3261{,}2$ Å.-E. zur Verfügung. Beide Atomsorten lassen sich gleichzeitig in denselben Volumenelementen zum Leuchten anregen dadurch, daß Kadmium als Kathode seine Zerstäubungspartikel in einen Raum entsendet, in dem sich über einer freien Hg-Oberfläche

ein Sättigungsdampfdruck mit der bekannten Quecksilberatomzahl N pro cm^3 eingestellt hat. Die Atome beider Elemente treffen hier gleichmäßig mit Elektronen zusammen, deren Voltgeschwindigkeit im Mittel erheblich über der Anregungsspannung der Resonanzlinien liegt, wie schon aus der starken Erwärmung der Anode unter dem Einfluß dieses Elektronenstromes hervorgeht. Bekannt ist endlich für unsern Fall aus einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Kuhn (15) die Konstante C der Formel (4), also muß eine Messung des Intensitätsverhältnisses der beiden Interkombinationslinien direkt zu einem wenigstens näherungsweise richtigen (vgl. oben Annahme über Anregungsfunktion) Wert für den atomaren Kadmiumdampfdruck im Zerstäubungsgefäß führen.

Entspricht das so ermittelte Resultat innerhalb der Fehlergrenzen dem Dampfdruckwert, der sich aus der im folgenden beschriebenen „Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte" ableitet, so ist für das Kadmium der Beweis quantitativ geführt, daß sich wenigstens ein überwiegender Teil der Zerstäubungspartikeln atomar im Gasraum bewegt. Experimentell ließe sich die Beweisführung eventuell noch auf Zink, das andere Homologe des Hg, ausdehnen (vgl. unten); theoretisch hingegen darf wohl *die beim Kadmium* unter einwandfreien Bedingungen *gewonnene Erkenntnis*, falls sie zugunsten der Atomanschauung ausfällt, als *allgemeingültig für den primären Zerstäubungsvorgang* betrachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten von Komplikationen, die dem atomaren Zustand entgegenstreben würden, bei allen edleren Metallen geringer bleibt.[1])

b) Die Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte

Werden die Zerstäubungsteilchen atomar aus der Kathode emittiert, so läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit behaupten, daß sie durchschnittlich *ungeladen* sind, denn als Anionen sind Metallatome wohl im Gaszustand kaum beobachtet worden, als Kationen dürften sie nicht in der Lage sein, den Kathoden-

1) Daß umgekehrt kristalline Zerstäubungsprodukte durch Zusammenstöße im Entladungsraum zertrümmert werden und so einen primären atomaren Effekt vortäuschen könnten, kommt nach energetischen Überlegungen nicht in Frage.

fall gegen das elektrische Feld zu durchlaufen. Daraus folgt, daß sich die *Ausbreitung des Metallstaubes* in den Gasraum hinein als *Diffusionsvorgang* betrachten läßt.

Kathode und Auffangschirm für den Metallbeschlag mögen einander — plattenförmig unendlich ausgedehnt — im Abstand L gegenüberstehen. Sekundlich sollen die Kathode P-Atome pro Flächeneinheit verlassen, entsprechend P-Atome wiederum sich im stationären Zustand auf dem Fangschirm niederschlagen. Gefragt ist nach dem Dampfdruck p_x, der sich im Abstand $x = -a$ von der Auffangplatte bei der Diffusion des Metalldampfes in das Füllgas hinein einstellt.

Dies Problem ist vollkommen identisch mit folgender Wärmeleitungsaufgabe: Gegeben ein zylindrischer, adiabatisch umhüllter Stab der Länge L, dessen einer Endfläche durch eine Heizspirale sekundlich die Wärmemenge P pro Flächeneinheit zugeführt werde, während die andere Endfläche isotherm auf der Ausgangstemperatur $T = 0$ gehalten sei. Welche Temperatur stellt sich im Abstand $x = -a$ von der isothermen Schnittfläche ein? — Daß die Grenzbedingungen in richtiger Umdeutung des Diffusionsprozesses gewählt sind, ist bei der ersten ohne weiteres klar, bei der zweiten durch Übertragen der Annahme gegeben, daß jedes auf den Fangschirm treffende Metallatom haften bleibt.

Die Lösung des thermischen Problems ergibt sich sofort aus der Gradientengleichung

$$P = -K \cdot \frac{dT}{dx} \tag{5}$$

als

$$T = \frac{P}{K} \cdot a \tag{6}$$

sie ist jetzt nur noch umzudeuten auf den Diffusionsvorgang.

Der Größe $K/c \cdot \varrho$ in der Wärmeleitungstheorie (K = Wärmeleitfähigkeit, $c \cdot \varrho$ Wärmekapazität) entspricht der Diffusionskoeffizient D mit der gaskinetischen Begründung (vgl. Meyer, Kinetische Gastheorie S. 256):

$$D = \frac{\pi}{8} L_1 \Omega_1 \tag{7}$$

L_1 = freie Weglänge . . .
m = Masse . . . . . } der Metallgas-Atome
Ω_1 = mittlere Geschwindigkeit

wenn, wie im vorliegenden Falle, nur Zusammenstöße mit den Molekeln des Füllgases in Frage kommen. Der Wärmekapazität $c \cdot \varrho$ ist nach der übereinstimmenden Stellung der Definitionsgleichungen

(8a) $$P = c \cdot \varrho \cdot dT \quad \text{(thermisch)}$$

und

(8b) $$P = \frac{8}{m \overline{\Omega_1^2}} \cdot dp \quad \text{(gaskinetisch)}$$

der Ausdruck

(9) $$\frac{8}{m \overline{\Omega_1^2}}$$

konform.

Also folgt aus (6), (7) und (9) der Gasdruck an der Stelle $x = -a$ im Zerstäubungsraum als Funktion der mittleren Teilchengeschwindigkeit und freien Weglänge:

(10) $$p_b = \frac{P \cdot a \cdot m \cdot \overline{\Omega_1^2}}{8D} = \frac{P \cdot a \cdot 8m\,\Omega_1}{8n\,L_1}.$$

Diese Endformel beruht, genau wie die der spektroskopischen Dampfdruckmessung, auf der Annahme, daß die Zerstäubungspartikeln Atome sind. Stimmen die Resultate beider — bezogen auf dieselbe Raumstelle — überein, so kann man darin eine zwiefache Bestätigung dieser Hypothese und zugleich eine indirekte Aussage über den Ladungszustand der Teilchen erblicken.

Bei der experimentellen Auswertung des Dampfdruckes nach Formel (10) ist zu berücksichtigen, daß die Voraussetzung *eindimensionaler* Ausbreitung nur in grober Näherung erfüllt ist, das so errechnete p_b also einen *oberen Grenzwert* darstellt.

4. Vorversuche zur Feststellung des spektroskopischen Effektes

Bevor an den Versuch einer Dampfdruckmessung gedacht werden konnte, mußte das Auftreten der Resonanzlinien des Zerstäubungsmetalls in der Nähe der Auffangplatte bzw. Anode überhaupt einmal nachgewiesen werden. Dazu diente folgende Apparatur (vgl. Fig. 1):

Ein 20 cm langes Messingrohr von 7 cm lichter Weite umhüllte in metallischem Kontakt die Kathode K, ein chemisch reines Silber- oder Zinkblech in geeignet gerollter Form (Cd war wegen seiner geringen Biegsamkeit nicht zu verwenden).

Durch zwei, 5 cm von der nächsten Endfläche entfernt, auf gemeinsamer Mantellinie gebohrte Löcher wurde die Anode *A*, ein Messingröhrchen von 1,5 mm Innendurchmesser, glasisoliert eingeführt. Während des Betriebes wurde sie durch strömendes Wasser gekühlt und die Kathode von außen durch Eispackung kaltgehalten, um alle Verdampfungseffekte auszuschließen. Die mit weißem Siegellack und Pizein aufgekitteten und vorher mechanisch eingepaßten Abschlußdeckel des Umhüllungsrohres trugen je einen exzentrischen Metallschliff für Zu- und Ableitung des Füllgases sowie je eine Mittelbohrung von 1,7 cm Durchmesser mit aufgekitteter Quarzlinse von 10 cm Brennweite. Damit diese Endabschlüsse bei der Zerstäubung nicht

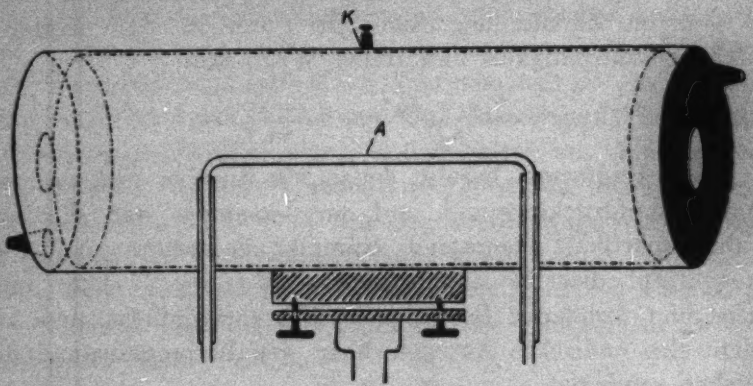


Fig. 1

mitwirkten, lagen vor ihnen nach dem Gefäßinneren Glasscheiben mit Bohrlöchern gegenüber der Linse und Gasdurchführung, als Schutz gegen Bestäubung der Quarzfenster war außerdem ein Glasröhrchen als Blende nach innen vorgeschoben (nicht in Fig. 1 gezeichnet).

Das geschilderte Gefäß wurde auf Reiterführung so vor den Spalt eines im Institut gebauten Quarzspektrographen gesetzt, daß die optische Achse längs der Anode verlief und die Mitte des Gefäßes sich scharf auf dem Spalt abbildete. Dank der zweiten Linse war es möglich, für den Fall des Ausbleibens einer Linienemission mittels Lichtbogeneinstrahlung nach Absorptionslinien zu suchen. Die zylindrische Form der Anordnung mit Innenanode verbürgte maximale Dampfdichte in der Anodenumgebung.

Die Versuchsanordnung erbrachte das gesuchte Resultat: *Die Resonanzlinien des Silbers und Zinks*, nicht aber etwa auch die des Kupfers aus der Anode, *traten in Emission auf.*

5. Die endgültige Zerstäubungsapparatur

Unbedingte Reproduzierbarkeit der Meßresultate, *Vermeidung aller Sekundärreaktionen* im Gasraum und *spektroskopische Vermeßbarkeit* der Teilchen *während einer wägbaren Niederschlagsbildung* mußte nach den früheren theoretischen Überlegungen die Meßanordnung gewährleisten. Schon die erste Forderung wird von *allen bisherigen* Zerstäubungsapparaturen *nicht* erfüllt, und hauptsächlich deswegen ist die Kathodenzerstäubung in den Ruf eines wenig sauberen Effektes geraten.

Die Bedingung der Reproduzierbarkeit verlangt: Vermeidung aller entbehrlichen Metallteile, Zerstäubung in strömendem, sich dauernd erneuerndem chemisch reinem Füllgas konstanten Druckes, Kühlung der Kathode und eventuell auch der Anode während des Betriebes, von den sich aufladenden Wänden der Apparatur möglichst fernstehende Elektrodenanordnungen und eine dauernde Kontrolle und leichte Regulierbarkeit der Betriebsbedingungen: Stromstärke, Spannung und Gasdruck.

Sekundärreaktionen im Gasraum lassen sich mit ziemlicher Sicherheit durch Verwendung eines *Edelgases* als Füllgas vermeiden. Es wurde daher *Argon* aus einer Bombe nach besonderer Vorreinigung verwendet. — Für die Dampfdruckmessung mußte eine geeignete Auffangvorrichtung für den Beschlag, ein größeres Quarzfenster und eine Anordnung zur Einstellung eines definierten Quecksilberdampfdruckes vorgesehen werden.

Die ganze Apparatur erhielt demnach folgendes Aussehen (vgl. Schema, Fig. 2): Das Kernstück der Anordnung, die eigentliche Zerstäubungseinrichtung *Z* wurde gebildet aus einer Glasplatte von 50 × 50 cm Grundfläche und 3,5 cm Dicke, auf die eine Glocke aus Schottschem Quarz von 40 cm Grunddurchmesser mit 3 cm breitem Rande gut aufgeschliffen war. In die Glocke waren bei der Herstellung, beginnend etwa 6 cm über dem Schliffrand, zwei um 180° gegeneinander versetzte, vertikale Keilnuten von etwa 10 cm Länge dergestalt

eingedrückt, daß sich in sie je ein planes Quarzfenster von 1,5 cm Breite und 8 cm Länge einsetzen ließ.

Die Grundplatte erhielt 6 Bohrlöcher: ein zentral gelegenes von 1,7 cm Durchmesser zum Absaugen des Gases und zur Durchführung der Kathodenleitung, zwei einander gegenüberliegende von 1,3 cm Durchmesser und 7 cm Abstand von der Mitte für die Wasserkühlung, zwei im rechten Winkel dagegen versetzte gleicher Weite mit den Mittelpunktsabständen 8 bzw. 9 cm für Drehschliffe (in Fig. 2 nicht zu sehen), und das letzte endlich — 12 cm exzentrisch gerückt — für Gaszuführung und Anodenleitung.

An das *Zerstäubungsgefäß Z* schlossen sich nach der Pumpenseite hin ein *Hitzdrahtmanometer M* an (mit Wasserbad

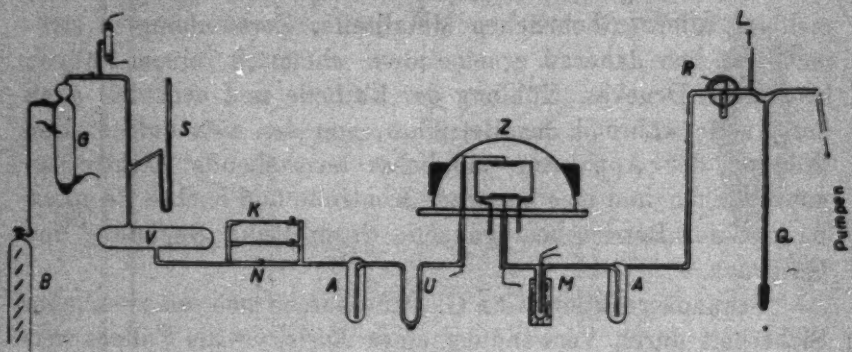


Fig. 2

isotherm umhüllt), das *kontinuierliche* Druckmessungen in einer Brückenanordnung gestattete, ferner eine *Ausfriertasche A*, ein *Redenspiralmanometer R* mit Meßbereich von etwa $1 \cdot 10^{1}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mm, ein im Institut gebautes, großes Mac Leod L, das mit seinem Bereich von $2{,}8 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm den vorigen günstig überlappte. Durch einen Quecksilberverschluß Q konnte dieser ganze Apparaturteil von dem eigentlichen Pumpenaggregat, Datepumpen mit einer rotierenden Ölvorpumpe, abgesperrt werden.

Nach der Seite der Gasbombe hin folgten vom Zerstäubungsgefäß aus zuerst ein *U-Rohr U mit einer Halbkugel voll reinen Quecksilbers* an seiner Biegung, mittels dessen durch Ausfrieren jeder gewünschte Hg-Dampfdruck im Zerstäubungs-

raum eingestellt werden sollte, dann eine *Ausfriertasche A* und hinter ihr die Gasvorratsanordnung. Diese gliederte sich, in der bisherigen Fortschreitungsrichtung gesehen, in ein normalweites, durch Hahn verschließbares, *Rohr N*, parallel zu dem zwei verschieden weite *Kapillaren K* einzeln einschaltbar waren und so dem Gase aus dem mit dem *Barometer S* kontrollierten *Vorratsgefäß V* den Durchtritt in die Apparatur regulierbar gestatteten. Nach *V* hinein strömte das Gas aus der *Argonbombe B*, nachdem es trotz 98,9 Proz. Reinheit noch einmal in einer *Kaliumzelle nach Gehlhoff* (16) gründlich im Glimmstrom gereinigt war. Das Kalium in der ein Liter etwa fassenden Zelle *G* wurde während des Betriebes elektrisch unter Thermoelementkontrolle auf 200° C erhitzt.

Die Inneneinrichtung des Zerstäubungsgefäßes *Z* ist auf dem Bild (Fig. 3) zu erkennen. Die Wasserkühlung[1]), zur Spirale gewickelt, diente als Unterlage für die Metallkathode, eine Scheibe von 12 cm Durchmesser, die aus chemisch reinem Cadmiummetall von Kahlbaum bestand und gegossen wurde. Von den Enden der Spirale zweigte eine zweite Spirale mit wenigen Windungen als gekühltes Widerlager für die Anode ab, eine Kupferscheibe von ebenfalls 12 cm Durchmesser, die der Kathode in 8 cm Entfernung derart gegenüberstand, daß die horizontale Blickrichtung durch die Quarzfenster der Glocke hindurch gerade den Raum zwischen den beiden Elektroden bestrich. Etwa 2 cm unter der Anode schob sich die Auffangplatte für den Beschlag in den Zwischenraum ein, getragen von einem dreibeinigen Glastisch und wieder in sich getrennt in eine Randschutzglasscheibe von 12 cm Durchmesser und die eigentliche, zur Wägung kommende Auffangplatte, für die eine genau passende Aussparung in die Mitte der Schutzscheibe geschnitten war. Als Auffangplatten wurden Objektträger 2,5 × 7,5 cm aus Spiegelglas verwendet. Um ungestört Ober-

1) Vorversuche bewiesen, daß sich die Kathode bei den später eingehaltenen Betriebsbedingungen auf diese Weise nur um etwa 60° in 10 Minuten erwärmte und daß eine Erhitzung auf über den doppelten Wert noch keinerlei Verdampfungserscheinungen mit oder ohne Glimmstrom zur Folge hatte. Vielmehr blieb überhaupt jede Zerstäubungserscheinung auch bei etwa einstündigem Bombardement der Kathode aus, falls das Füllgas verunreinigt war.

flächenschichten auf der Kathode durch Vorzerstäubung beseitigen zu können, ließ sich mittels des einen Drehschliffs eine gläserne Schutzscheibe vor die Auffangplatte drehen. Die Stromzuführungen wurden durch bis an die Elektroden heran verglaste Drähte besorgt; als Anzeigeinstrumente dienten ein Siemenssches Milliamperemeter bis 300 Millamp. und ein Gleichstrom-Voltmeter von Hartmann & Braun bis 5000 Volt. — Die elektrische Energie wurde von einer Hochspannungsmaschine (bis 5000 Volt bei 100 Milliampere) geliefert.

6. Die optische Anordnung

Die spektroskopische Untersuchungsmethode verlangt den Intensitätsvergleich zweier Linien, d. h. den absoluten Vergleich zweier durch die betreffenden Frequenzen hervorgerufenen Schwärzungen auf der photographischen Platte. Das bedeutet neben dem Ausphotometrieren: Kenntnis des *Schwärzungsgesetzes* der Platte, *Vignettierungsfreiheit* der ganzen optischen Anordnung, Berücksichtigung der *Dispersion* des Spektrographen, Vermeidung bzw. Berücksichtigung *photochemischer Fehlerquellen.*

a) Das Schwärzungsgesetz der Platte

Das *Schwärzungsgesetz* der Platte wurde durch Herstellung von Intensitätsmarken nach dem einwandfreien *Stufenblenden-Verfahren* von G. Hansen (17) ermittelt. Bei diesem handelt es sich prinzipiell darum, das von einer gleichmäßig beleuchteten, stufenförmigen Blende S z. B. nebenstehender Form (s. Fig. 4) durch eine Linse A auf eine Ebene P entworfene Bild (s. Fig. 5) durch eine zwischen S und A eingeschaltete Zylinderlinse Z parallel zur Grundlinie des Stufendreiecks derart in eine Lichtstreifenfolge auseinander zu ziehen, daß die Lichtintensität des Einzelstreifens proportional der Länge der ihm korrespondierenden Stufe wird. Dabei steht natürlich die optische Achse der Zylinderlinse senkrecht zur Stufenlängsrichtung und die Brennweite von Z wird der optimalen Lichtausnutzung wegen so gewählt, daß S und A in korrespondierenden Ebenen liegen.

Für den vorliegenden Fall wurde eine Blende von 8 Stufen mit der gemeinsamen Höhe von je 1,2 mm gewählt, bei der die Stufenlänge nach der Formel:

$$l = 2^{1+n\cdot 0{,}8} \quad (n = 0{,}1 \ldots 7) \tag{11}$$

berechnet war, so daß die Blendenstreifen einen Intensitätsbereich im Verhältnis 1:50 umspannten (vgl. Fig. 4a). Die wirklichen Längendaten lagen zwischen 0,2 mm und 9,7 mm; die Blendenteilung war bei der Firma Carl Zeiss auf einer einseitig versilberten Quarzscheibe mit einer Genauigkeit von etwa 1 Proz. ausradiert worden.

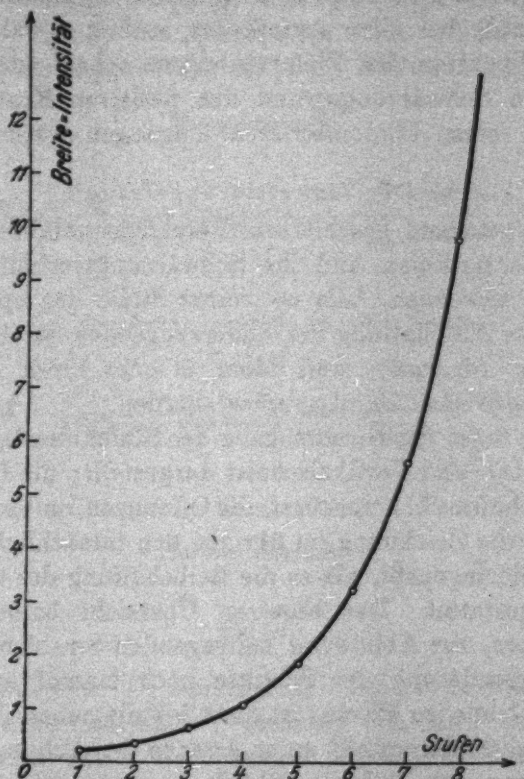


Fig 4a

Um Schwärzungen über einen größeren Wellenbereich hin vergleichen zu können, bedarf die „Methode der gleichzeitigen Intensitätsmarken" der *Kenntnis des Strahlungsgesetzes*, nach welchem die Beleuchtungslichtquelle der Stufenanordnung arbeitet. Im vorliegenden Falle kam als kurzwellige Grenze des erforderlichen Frequenzgebietes die Quecksilberlinie 2537 in Frage, ein Bereich also, in dem der kontinuierliche Grund des Kohlebogens noch über ausreichende Strahlungsenergie

verfügt. Die schwarze Temperatur gewisser Bogenlampenkohlen als Funktion der Belastung ist nun kürzlich von Patzelt (18) gemessen worden; da die Kohlen als graue Strahler wirken, ist ihre Strahlungsintensität aus diesen Daten für jede Frequenz nach der Planckschen Formel zu berechnen.

Benutzt wurden im folgenden *reine Graphitkohlen* (Graphit T 11, Gebr. Siemens & Co.). Der Spalt des Spektrographen wurde bei allen Aufnahmen so eng gewählt, daß die selektiven Spektren des Flammenbogens scharf aus dem kontinuierlichen Schwärzungsgrund des positiven Kraters hervortraten und beim Photometrieren umgangen werden konnten.

b) Die Vignettierungsfrage[1])

Das vorstehend geschilderte Vergleichsverfahren läßt sich auf die Spektrallinien und ihr Schwärzungsverhältnis zu den Stufen nur anwenden, falls an keiner Stelle der optischen Anordnung eine Abschattung der bilderzeugenden Strahlen eintritt. *Die gesamte Apparatur* muß daher *in allen* ihren *Blenden auf Vignettierungsfreiheit durchgerechnet* werden.

In Fig. 6 ist der Strahlengang der Stufenblendenanordnung im Horizontal- und Vertikalschnitt dargestellt; die Längenmaße sind im Verhältnis 1 : 5 verkürzt, die Öffnungen im Verhältnis 2 : 1 vergrößert, die Zeichnung im übrigen den tatsächlichen Verhältnissen soweit angepaßt, als es die Beibehaltung des 60° Prismas im Bilde gestattet. Der besseren Übersicht halber sind nur die äußersten, zur Abbildung beitragenden Strahlen gezeichnet. Um die Orientierung der Schnitte noch einmal an der Lage der Stufenblende zu klären, ist diese jeweils neben ihrem Profilbild flächenhaft dargestellt unter Angabe der Achsen, um welche eine Drehung von 90° die Blendenfront in die Papierebene fallen läßt.

Wie ersichtlich, bildet der Achromat A die Stufenblende S in die Spaltebene L des Spektrographen ab. Mit A und S als konjugierten Ebenen ist die Zylinderlinse Z in den Strahlengang eingeschaltet und zieht mit horizontal wirkender Brechkraft das Blendenbild zu einer Streifenfolge auseinander. Die

1) Nach gemeinsamen Überlegungen mit den Herren G. Hansen und K. Schachtschabel, die ebenfalls das Stufenblendenverfahren benutzen.

Randstrahlen dieses *astigmatischen* Strahlenbüschels sind im Horizontalschnitt zwischen A und L neben den später allein in Frage kommenden Spaltöffnungsstrahlen gezeichnet. Die Vignettierungsfreiheit des Spaltes ist leicht daraus ersichtlich, daß sich die inneren Randstrahlen vor ihm gabeln und ihn umschließen.

Direkt vor dem Spalte liegt die *Hilfslinse* H mit der Aufgabe, die Blende des Achromaten A als definierte Austrittspupille im Zusammenwirken mit dem Kollimatorobjektiv K in

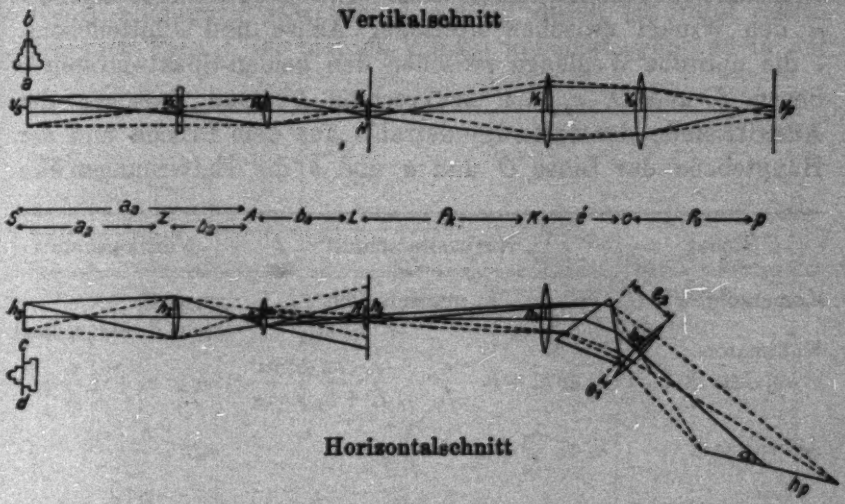


Fig. 6

das Kameraobjektiv O abzubilden. Die Verwendung dieser Hilfslinse entspringt einem Vorschlag von Hrn. G. Hansen; durch sie wird neben der exakten Festlegung der Austrittspupille, die eine subjektive Kontrolle der erreichten Vignettierungsfreiheit durch Betrachten des Blendenbildes erlaubt, eine Verbesserung des Öffnungsverhältnisses des Spektrographen bewirkt.

Die Vignettierungsverhältnisse in einem Falle wie dem vorliegenden werden praktisch so berechnet, daß man von der Forderung nach einem bestimmten, ausnutzbaren Plattenbereich h_p und einer noch gut photometrierbaren Abbildungshöhe der Intensitätsmarken v_p ausgeht. Wieweit dann die Lichtausnutzung der Objektive getrieben werden kann, hängt

von der Anzahl noch frei verfügbarer optischer Bestimmungsstücke ab.[1]) — Im folgenden sind die Formeln für die Blendengrößen der einzelnen Öffnungen gegeben, getrennt nach Horizontal- und Vertikalschnitt und mit Zeichen versehen, inwieweit sie eine obere oder untere Grenze darstellen. Um einen Ausgangspunkt für die Berechnung festzulegen, ist die Horizontalblende des Kameraobjektives als frei wählbar angenommen.

Es bedeuten die Buchstaben „h" die horizontalen, „v" die vertikalen *halben* Blendenöffnungen der jeweils mit dem Indexbuchstaben gekennzeichneten Linse (vgl. Fig. 6), ferner bezeichnet α den Winkel zwischen optischer Achse und Plattenebene, e die optische Weglänge zwischen den beiden Spektrographenlinsen K und O, e_2 den senkrechten Abstand zwischen der Austrittsstelle des roten Randstrahls aus dem Prisma und der Hauptebene der Linse O und a und b die Entfernungen der

Objekt	Horizontalschnitt	Vertikalschnitt
Kameraobjektiv O	h_o angenommen	$v_o = \sqrt{r^2 - h_o^2}$ (r = Linsenradius)
Kollimatorobjektiv K . . .	$h_k \geqq h_o + h_l \cdot \frac{e}{f_k} - \frac{e_2 \cdot h_p \cdot \sin\alpha}{f_o + h_p \cdot \cos\alpha}$ [2])	$v_k \geqq v_o + e\frac{v_l}{f_k}$
Achromat A . . .	$h_a \leqq \frac{b_a}{f_k}\left(h_k - e\frac{h_l}{f_k}\right)$	$v_a \leqq \frac{b_a \cdot v_o}{f_k}$
Zylinderlinse Z . .	$h_z \geqq h_a + \frac{b_z}{b_a}\left[h_l + \left(1 - \frac{b_a}{f_a}\right)h_a\right]$	$v_z \geqq \frac{b_z \cdot v_z + a_z \cdot v_a}{a_z + b_z}$
Brennweite von Z	$f_z = \frac{a_a \cdot h_a \cdot h_z}{(h_a + h_z)^2}$	
Brennweite von H	$f_h = \frac{b_a \cdot f_k^2}{f_k^2 + b_a(f_k - e)}$	

1) Daß die Durchrechnung der Vignettierungsverhältnisse keine überflüssige Vorsichtsmaßregel sondern grundlegende Voraussetzung für jeden Intensitätsvergleich ist, mag eine Angabe illustrieren: Bei dem benutzten Spektrographen mit Öffnungsverhältnis 1 : 20 mußte der Achromat A bis auf einen Rechteckausschnitt von 6 · 10 mm abgeblendet werden.

2) In die Formel für h_k geht e_2, nicht e_1, ein, weil $\frac{e_2}{f_o + h_p \cdot \cos\alpha}$ normalerweise immer größer ist als $\frac{e_1}{f_o - h_p \cdot \cos\alpha}$; der *langwellige* Randstrahl ist demnach für die Vignettierung am Kameraobjektiv maßgebend.

Linsen von ihren konjugierten Ebenen. Die Formeln sind ebenso wie die Zeichnung des Strahlenganges allgemein gefaßt für einen Spalt endlicher Breite ($h_i > o$). Bei den später experimentell vorliegenden Verhältnissen konnte die Spaltöffnung für die Abbildungsformeln als unendlich schmal gelten, während sie wiederum doch so breit war (0,15 mm), daß gegenüber der im geometrischen Strahlengang übertragenen Intensität die *Wirkung der Lichtbeugung* außer acht bleiben konnte.

In der wirklich verwendeten optischen Anordnung wurde der Strahlengang zwischen *A* und *H* durch ein total reflektierendes Prisma im rechten Winkel geknickt, während in der

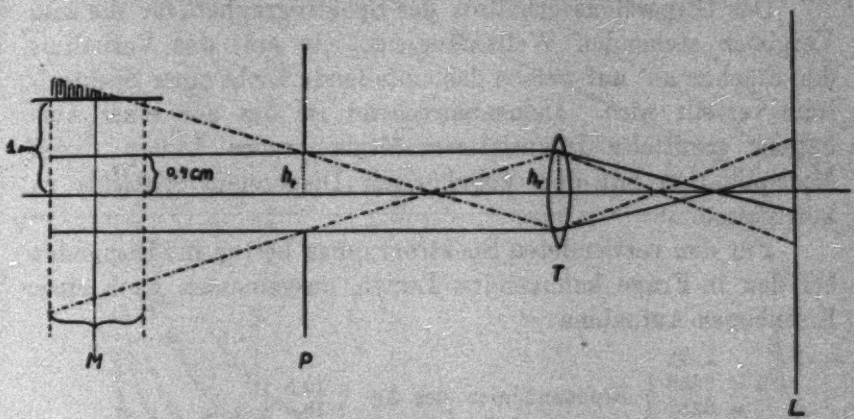


Fig. 7

geradlinigen Verlängerung der Spektrographenachse eine *Linse T* das Innere des Zerstäubungsgefäßes auf den Spalt abbildete. Die Blende von *T*, ebenfalls nach den Vignettierungsformeln berechnet, ergab zusammen mit einer zweiten Blende *P* direkt vor dem Quarzfenster der Glocke die in Fig. 7 im Vertikalschnitt angedeutete. Führung des Strahlenganges von dem Metalldampf *M* zum Spalt *L*. Die Randstrahlen des Bündels, das die volle Öffnung von *T* ausnützt, sind ausgezogen, die äußersten, überhaupt nach *L* gelangenden Strahlen gestrichelt gezeichnet. In der Längsrichtung ist das Maßstabsverhältnis 1 : 4 quer 2 : 1 gewählt. Wie ersichtlich, lief die optische Achse parallel zur Auffangplatte, 1 cm unter ihr, entlang; dadurch fiel nach der Anode hin das schraffierte Raumstück für die spektrale Emission aus. Da ferner nach den früheren Diffusions-

betrachtungen in Richtung der Kathode steigende Metalldichte, also bei gleicher Anregungswahrscheinlichkeit steigende Emission zu erwarten war, ließ sich *folgender Intensitätsverlauf längs einer Spektrallinie* voraussehen: *Steiler Anstieg* am oberen Ende (entsprechend der Abschattung des Anlaufgebiets durch die Auffangplatte), langsames weiteres Steigen bis zu einem *Maximum* (das mit dem unteren Rand der die Blendenöffnung voll ausnutzenden Gasschicht korrespondiert) und anschließend ein *allmählicher* Intensitäts*abfall*.

c) Die Dispersion des Spektrographen

Das Dispersionsverhältnis des Spektrographen für die zum Vergleich stehenden Wellenlängengebiete gibt das Verhältnis der Flächen an, auf welche das einfallende Licht einer Spektrallinie verteilt wird. Dementsprechend ist das aus einer Aufnahme ermittelte Intensitätsverhältnis zweier Linien durch Multiplikation mit dem zugehörigen Dispersionsverhältnis zu korrigieren.

Für den verwendeten Spektrographen betrug die Dispersion bei den in Frage kommenden Linien, ausgemessen nach einer Eisenbogen-Aufnahme:

Å.-E.				
$\lambda = 3383$	Resonanzlinien	des Ag	19,5	Å.-E. pro mm
$\lambda = 3281$			18,0	
$\lambda = 3261$	Resonanzlinie	„ Cd	17,6	
$\lambda = 2537$	„	„ Hg	8,2	

d) Photochemische und sonstige Fehlerquellen

Die zum Vergleich stehenden Linien wurden *gleichzeitig*, die Intensitätsmarken *sofort anschließend auf derselben Platte* aufgenommen. Damit entfielen alle sich sonst bei weiterer photographischer Behandlung ergebenden, unkontrollierbaren Fehlerquellen und es blieb nur noch der Einfluß etwa verschiedener Belichtungszeiten zwischen Spektrallinien und Stufen zu berücksichtigen. Das konnte exakt auf folgende Weise geschehen:

Als Lichtquelle wurde anstatt der immerhin ziemlich unruhig brennenden Bogenlampe eine gut eingebrannte Quarzquecksilberlampe in die Stufenanordnung gebracht und bei gleicher Lichtintensität hintereinander mit genau definierten

Belichtungszeiten verschiedener Länge Intensitätsmarken auf dieselbe Platte gedruckt. Es erschienen also jetzt die Hg-Linien

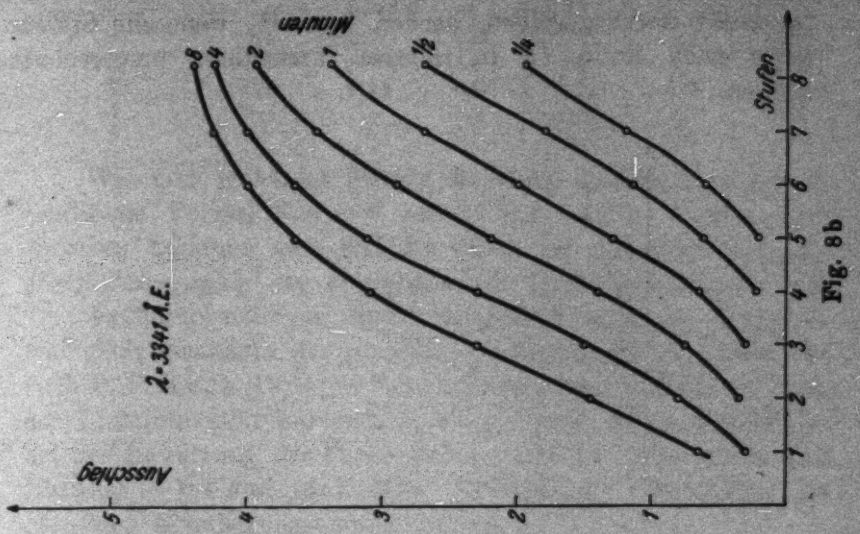


Fig. 8b

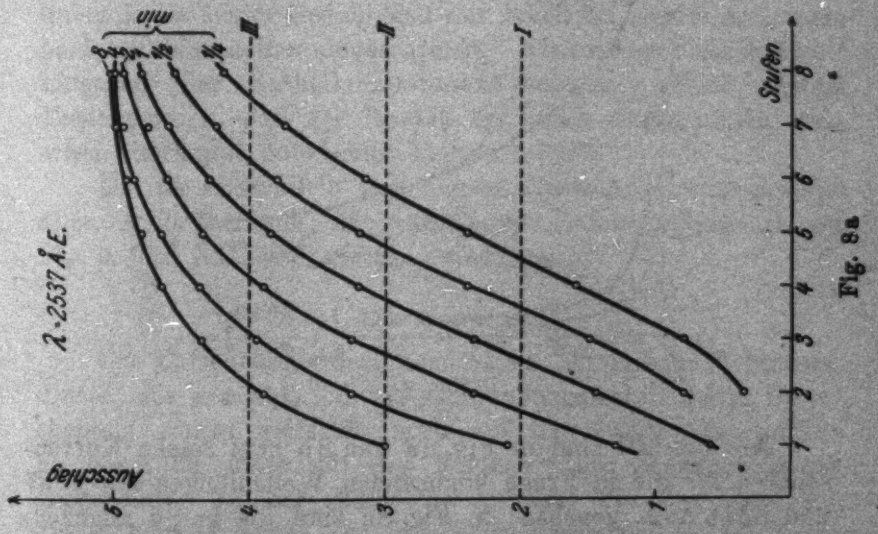


Fig. 8a

in ihrer Längsrichtung stufenförmig abschattiert. Trug man nach Ausphotometrieren der Platte den Photometerausschlag als Funktion der Stufennummer in ein Diagramm ein, so ent-

stand eine Kurvenschar mit der Belichtungszeit als Parameter, aus der sofort durch Schnitte parallel zur Stufenachse Punkte gleicher Schwärzung als Funktion der Belichtungszeit und Intensität herausgegriffen werden konnten, wenn die Stufenwerte nach Kurve 4a in relative Intensitäten umgerechnet wurden.

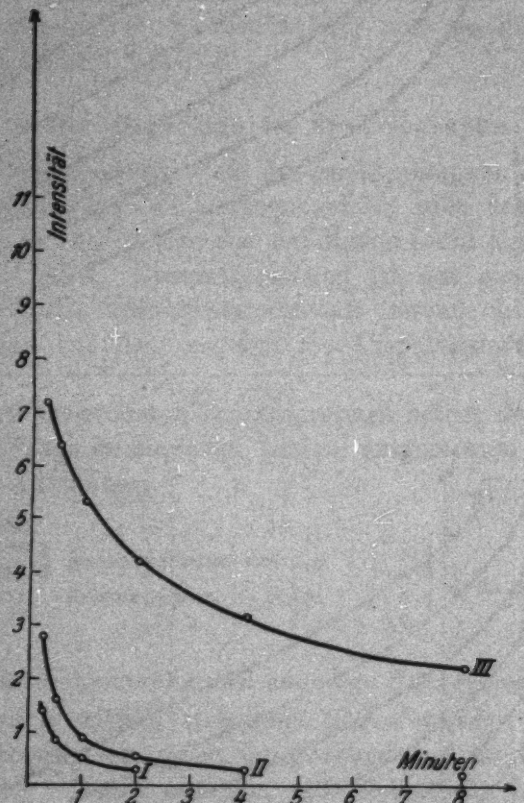


Fig. 8c

Als Beispiel sind in Fig. 8a und 8b zwei solche Kurvenscharen für die in Frage kommenden Wellenlängen $\lambda = 2537$ und 3341 Å.-E. gegeben; in Fig. 8c sind die in 8a angedeuteten Schnitte konstanter Schwärzung in ein Intensitäts-Belichtungszeitdiagramm eingetragen, in Tab. 2 neben den Daten dieser Figur die aus ihnen berechneten Schwarzschildexponenten p angeführt:

Tabelle 2

Belichtungszeit in Minuten	Kurve I		Kurve II		Kurve III	
	J	p	J	p	J	p
$^1/_4$	1,4	0,74	2,8	0,81	7,5	0,88
$^1/_2$	0,85	0,77	1,6	0,81	4,0	0,86
2	0,8	0,74	0,55	0,73	1,2	0,87
4	—	—	0,3	0,80	0,7	0,82
8	—	—	0,2	0,73	0,4	0,82

Wie man sieht, ist für die einzelnen Kurven die Schwarzschildsche Formel $S = J \cdot t^p$ relativ gut erfüllt. — Alle diese Angaben beziehen sich auf die allein im folgenden benutzte *Hauff-Extrarapidplatte*, entwickelt mit Metholhydrochinon 1:3.

Zu berücksichtigen bleibt schließlich noch die Ungleichmäßigkeit innerhalb der einzelnen photographischen Platte, die nach P. P. Koch (19) etwa Schwärzungsunterschiede bis 5 Proz. der Lichtintensität hervorrufen kann, sowie der Ausmeßfehler bei der Bewertung der Photogramme, der im vorliegenden Fall maximal $\pm$ 0,4 mm, d. h. etwa 10 Proz. der Stufenhöhe im günstigen Schwärzungsbereich betrug.

Der quantitative Intensitätsvergleich zwischen zwei Spektrallinien ist in seiner Genauigkeit nur durch die zuletzt genannten beiden Fehlerquellen eingeschränkt. In unserem Falle bedingte hingegen der Kathodenzerstäubungsvorgang soviel weitere Fehlergrenzen, daß der Einfluß der unter d) genannten Faktoren überhaupt unbeachtet bleiben konnte.

Die im Abschnitt 5 und 6 geschilderte Apparatur genügte allen Anforderungen; ihr räumlicher Zusammenbau ist aus Fig. 9, Taf. XII noch einmal ersichtlich.

7. Die Messungen

Zur Entscheidung der Themafrage: „Atom oder Nichtatom“ diente, wie erwähnt, Cd als Zerstäubungsmetall. Die Untersuchung wurde weiterhin noch auf das zweite Quecksilberhomologe Zn sowie auf das besonders gut zerstäubende Ag ausgedehnt. In der Aufnahme 10 sind die Resonanzlinien dieser Metalle neben der Quecksilberresonanzlinie zu sehen (Zn, $\lambda = 3076$ Å.-E.; Cd, $\lambda = 3261$ Å.-E.; Ag, $\left.\begin{matrix}\lambda = 3281 \\ \lambda = 3383\end{matrix}\right\}$ Å.-E.; Hg, $\lambda = 2537$ A.-E.), über ihnen ist zur Identifizierung das

Eisenbogenspektrum, unter ihnen eine Stufenblendenaufnahme gegeben. Durch Vorversuche wurde allgemein festgestellt (vgl. oben), daß die wassergekühlte Kathode im Betriebe keine störende Erwärmung zeigte. Ferner ließ sich durch etwa 36stündiges Ausfrieren mit flüssiger Luft an den Stellen *A* und *U* (vgl. Fig. 2) die Hg-Linie 2537 zum spektroskopischen Verschwinden bringen, so daß jedenfalls kein in der Apparatur vagabundierendes Quecksilber die Meßresultate fälschen konnte.

a) Messungen am Cadmium

Für den Vergleich zwischen der Cd- und Hg-Linie erwiesen sich die Betriebsbedingungen: 1500 Volt Maschinenspannung, 50 Milliampere Stromstärke als geeignet, falls das Hg in *U* auf Zimmertemperatur gehalten wurde. Dabei stellte sich ein Argongasdruck von 0,1 mm ein, aus dem sich unter Zugrundelegen der freien Weglänge des Argonatoms eine mittlere Flugdauer von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ Sek. für das Cd-Atom zwischen zwei Zusammenstößen berechnet. Diese Flugzeit ist groß gegenüber der Verweilzeit des angeregten Atoms, so daß ganz abgesehen von der Termidentität der zu vergleichenden Linien ein etwa störendes Auftreten von Stößen zweiter Art vermieden war. — Bei den gegebenen Betriebsbedingungen rief eine Belichtungszeit von 1 bis 2 Minuten genügend Schwärzung der Resonanzlinienstellen auf der Platte hervor, eine Belichtungszeit von 3 Minuten reichte aus für das Aufdrucken der Stufen bei einer Belastung der Bogenlampe mit 15 Ampere.

In der angewandten Methode, den Hg-Dampfdruck in *Z* durch Temperieren des Hg in *U* einzustellen, liegt die Voraussetzung, daß der Gleichgewichtsdampfdruck über dem Kathodenmetall mit dem Sättigungsdampfdruck im U-Rohr tatsächlich übereinstimmt. Ihr war durch einen kurzen Rohrweg weiten Querschnittes zwischen *U* und *Z* möglichst Rechnung getragen worden. Trotzdem erwies sich für Cd im elektrischen Entladungsfelde die genannte Annahme baldigst als falsch: Die Hg-Linie, zuerst stark auftretend, war schon nach einigen Minuten Zerstäubungsdauer vollständig verschwunden. Auf die Ursache dieser rapiden Absorption des Quecksilberdampfes durch zerstäubendes Cadmium wird an anderem Orte näher eingegangen werden, hier genügt die Feststellung der Tatsache

und daraus folgend der Notwendigkeit, den Hg-Dampfdruck besser zu definieren.

Da der Vergleichsdampfdruck dank der guten Zerstäubbarkeit des Cd im Argon als Sättigungsdruck für Zimmertemperatur eingestellt werden konnte, ließ sich die bisher in der Halbkugel des U-Rohres gegebene Quecksilberoberfläche durch Aufstellen einiger Gefäße mit Hg in Z selber — direkt neben der Kathode — auf etwa 65 qcm vergrößern und zugleich der Diffusionsweg des Dampfes so auf ein Minimum verkürzen. Da ferner für die spektroskopische Einzelaufnahme nur etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten Belichtungszeit erforderlich waren, konnte man das zeitliche Abklingen der Hg-Resonanzlinie innerhalb von 12 Minuten in 8 Aufnahmen festhalten und aus diesen der wahre Vergleichswert Cd_0/Hg auf folgende Weise extrapolieren:

Bei konstanten Betriebsbedingungen stellt sich ein stationärer Cd-Dampfdruck ein; der Hg-Druck sinkt durch Absorption, die jedoch verlangsamt und schließlich gänzlich kompensiert wird durch die aus den Gefäßen verdampfenden Hg-Atome, die den alten Sättigungszustand wieder herzustellen streben. So ist die Änderungsgeschwindigkeit des Quecksilberdampfdruckes gegeben durch den Absorptionsanteil, der sich proportional der momentan vorhandenen Hg-Menge ändert, und den Verdampfungsüberschuß, der linear mit der Differenz zwischen Anfangs- und Momentandruck ansteigt. Mathematisch besagt dies die Differentialgleichung

$$\frac{d\,\mathrm{Hg}}{dt} = -k_1 \cdot \mathrm{Hg} + k_2(\mathrm{Hg}_0 - \mathrm{Hg}) \tag{11}$$

mit der Grenzbedingung

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } \mathrm{Hg} = \mathrm{Hg}_0 \tag{12}$$

Ihre Integrallösung ergibt, nach Division durch den Cd-Dampfdruckwert, die theoretische Formulierung der experimentell erhaltenen Vergleichskurven:

$$\frac{\mathrm{Hg}}{\mathrm{Cd}} = \frac{\mathrm{Hg}_0}{\mathrm{Cd}} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{\mathrm{Hg}_0}{\mathrm{Cd}} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2)t}. \tag{13}$$

Nach t differenziert und logarithmiert erhält (13) die Form

$$\ln \frac{d\,\frac{\mathrm{Hg}}{\mathrm{Cd}}}{dt} = -\ln \frac{\mathrm{Hg}_0}{\mathrm{Cd}} k_1 + (k_1 + k_2)t \tag{14}$$

in der sich die Beobachtungspunkte als $f(t)$ auf einer Geraden ordnen, deren graphische Extrapolation für $t=0$ die Größe

$$\frac{Hg_0}{Cd} k_1 = a \tag{15a}$$

ermitteln läßt. Zugleich folgt aus der Steigung dieser Geraden die Koeffizientensumme

$$k_1 + k_2 = b \tag{15b}$$

und aus der Kurvendarstellung (13) für $t=\infty$ der Wert

$$\frac{Hg_0}{Cd} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} = c. \tag{15c}$$

Diese drei Faktoren gestatten die Berechnung des gesuchten Anfangsintensitätsverhältnisses:

$$\frac{Hg_0}{Cd} = \frac{a}{b} + c. \tag{16}$$

Die Messungen selbst gestalteten sich nicht ganz einfach; während einer Viertelstunde mußten die Betriebsbedingungen exakt konstant gehalten werden und in dieser Zeitspanne eine große Anzahl zeitlich streng definierter Spektralaufnahmen sowie die Herstellung eines einwandfreien Metallspiegels glücken. Gerade der zweite Punkt macht bei unedlen Kathodenmaterialien gewisse Schwierigkeiten, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden wird; trotzdem standen die Resultate — erhalten an 6 photographischen Platten und den ihnen entsprechenden Zerstäubungsschichten — in völlig befriedigender Übereinstimmung und bewiesen die gute Reproduzierbarkeit des Zerstäubungsvorganges.

Als Vertreter der photographischen Aufnahmen ist (Tafel XIII und XIV) die Platte Nr. 22 gegeben. (Die Cd-Aufnahmen 1—18 hatten den Vorversuchen gedient, 19—24 — an verschiedenen Tagen nach jedesmaliger Reinigung der Apparatur aufgenommen — sind den folgenden Resultaten zugrunde gelegt.) Man erkennt in Fig. 11 bei den 8 je $1^1/_2$ Min. belichteten Spektralbildern, die mit jeweils 10 Sek. Zeitabstand aneinander schließen, das Abklingen der Hg-Linien bei ziemlich gleichbleibender Intensität der Cd-Linie. Deutlicher noch wird der Verlauf aus den Photogrammen Fig. 12a und 12b, welche die Schwärzungen der 8 Cd- bzw. Hg-Linien nebst ihren Stufenblenden-Bezugspunkten zeigen. Hier sieht man, daß die Lichtstärke

der Cd-Linie im Lauf der Zeit sogar erheblich ansteigt, eine Tatsache, die sich wohl durch Anwachsen der Zerstäubungsintensität mit blanker werdender Kathodenoberfläche erklärt. Zugleich zeigt die Schwärzungskurve, daß die aus dem Strahlengang früher gefolgerte Voraussage über den Intensitätsverlauf längs einer Spektrallinie völlig zutrifft.

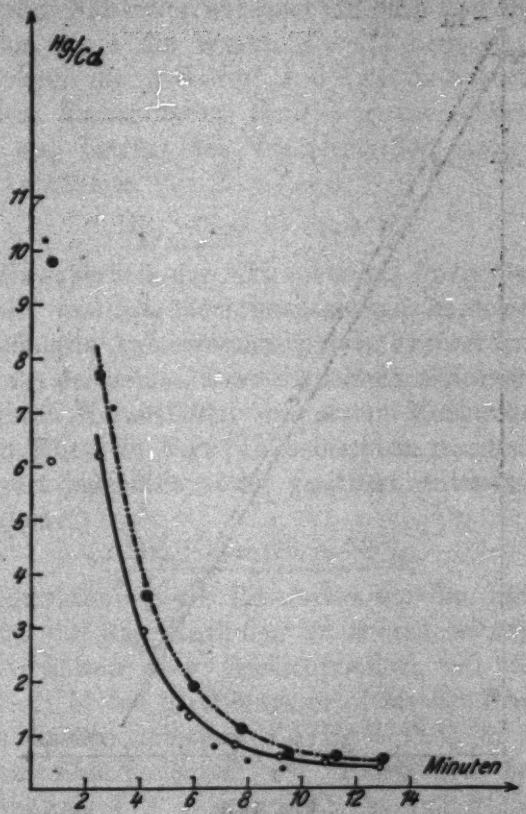


Fig. 14a

Das Photogramm Fig. 13 bringt im Maßstab 1:10 die in 12a im Verhältnis 1:1 registrierte Stufenfolge und die anschließende erste Cd-Linie. Mit Absicht ist hier als Beispiel ein durchschnittlich glattes und nicht etwa ein besonders gutes Diagramm gewählt, um die Schwankungen der Registrierkurve an den Stellen geringerer Schwärzung zu zeigen, die sich als Folge von Kornunregelmäßigkeiten und Gelatineverunreinigungen

bei schmalem Registrierspalt bemerkbar machen (Spaltbreite 36 μ, Spaltlänge das Zwei- bis Dreifache). Um Registrierschwankungen des nach dem Kochschen Prinzip gebauten Institutsphotometers handelt es sich in keinem Falle, da alle Schwärzungskurven doppelt durchlaufen wurden und sich völlig decken.

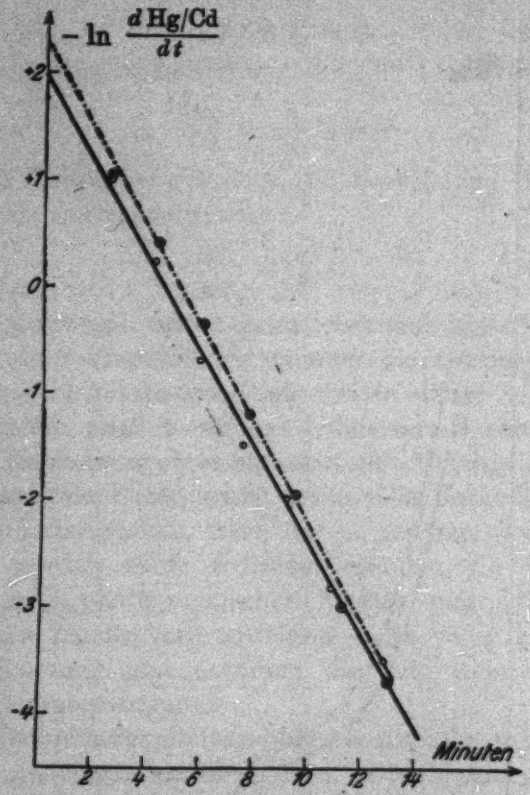


Fig. 14b

Der weiteren Auswertung wurden die Schwärzungsmaxima der einzelnen Spektrallinien zugrunde gelegt. In Fig. 14a ist das photographische Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien Hg/Cd als Funktion der Zeit dargestellt und zwar für die Aufnahmen Nr. 22 und 23 in je eine Kurve zusammengefaßt, für die durch einen Plattenfehler etwas beeinträchtigte Aufnahme 24 in Vollpunkten markiert. Die Messungen 19—21 enthielten nur 2—3 Spektralaufnahmen, deren Resultate mit

den entsprechenden Einzelwerten der Kurven in guter Näherung übereinstimmten und so als Kontrolle gewertet wurden. In Fig. 14b sind die beiden Kurven (Fig. 14a) umgezeichnet in das Lineardiagramm

[vgl. Gleichung (14)]: $-\ln \frac{d\frac{\mathrm{Hg}}{\mathrm{Cd}}}{dt}$ als $f(t)$. Die Meßpunkte liegen in guter Näherung auf einer Geraden und ergeben durch Extrapolation für a die Werte: $a = 7{,}1$ bzw. 10,0. Aus der Steigung folgen die b-Werte: $b = 0{,}44$ bzw. 0,46, aus 14a endlich durch Extrapolation für $t = \infty$ die c-Werte: $c = 0{,}3$ bzw. 0,45; also beträgt das Verhältnis der Linienintensitäten nach den Aufnahmen zur Zeit $t = 0$:

$$\underline{\mathrm{Hg}_0/\mathrm{Cd} = 16 \text{ bezw. } 22.}$$

Wird die Unsicherheit der Extrapolation weitgehend in Rechnung gestellt und darüber hinausgehend berücksichtigt, daß durch undefinierte Anlaufvorgänge, z. B. Freiwerden von etwas Hg-Dampf aus der bombardierten Kathode, Störungen eintreten, die sich durch Herausfallen des ersten Meßpunktes aus der betreffenden Kurve in Fig. 14a bemerkbar machen, so ist der Vergleichswert jedenfalls völlig gesichert unter Angabe eines Maximalfehlers:

$$\underline{\mathrm{Hg}_0/\mathrm{Cd} = 20 \pm 50\,\%}.$$

Zur Korrektion dieses Resultates auf das wahre Intensitätsverhältnis der Resonanzlinien ist zu berücksichtigen: a) Das Dispersionsverhältnis des Spektrographen mit dem Faktor $\mathrm{Cd}/\mathrm{Hg} = 1:2$; b) das Strahlungsverhältnis der Bogenlampe in den beiden Spektralgebieten: $\mathrm{Cd}/\mathrm{Hg} = 7:1$; c) der Einfluß des Schwarzschildexponenten, der jedoch hier bei dem Belichtungsverhältnis 1:2 zwischen Linien und Stufen und der geringen Abhängigkeit des p von der Wellenlänge keinen merklichen Korrektionsbeitrag liefert. So folgt als *wahres Intensitätsverhältnis der Linien*:

$$\underline{\mathrm{Hg}/\mathrm{Cd} = 280 \pm 50\,\%}.$$

Der *Cadmium-Dampfdruck* ist *damit spektroskopisch gegeben*: Nach Kuhn (15) ist das Intensitätsverhältnis der Interkombinationslinien $\mathrm{Cd}/\mathrm{Hg} = 1:15$, wenn man statt des älteren Wertes für die Zahl der Dispersionselektronen des Hg den

richtigeren Wert (20) einsetzt. Das Verhältnis der Atomzahlen der beiden Metalle im Zerstäubungsraum betrug also: Cd/Hg = 15/280 oder etwa 1:19. Der Quecksilber-Dampfdruck in Z war auf $1 \cdot 10^{-3}$ mm eingestellt, also herrschte während der Zerstäubung 1,4 cm vor der Auffangplatte ein Cd-Dampfdruck:

$$p_s = 5{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ mm}.$$

Der *Dampfdruck aus der Beschlagsdichte* andererseits berechnet sich aus folgenden Daten: Auf der Glasplatte wurden in 825 Sek. 8,54 mg Cd aufgefangen (Genauigkeit ± 2 Proz.), die eine Schicht von 2,6 × 7,1 qcm Fläche bildeten. Die Schichtdicke betrug demnach bei dem spezifischen Gewicht des Cd von 8,6: $d = 539\ \mu\mu$, oder die sekundlich pro Flächeneinheit aufgefangene Anzahl Cd-Atome:

$$P = \frac{539 \cdot 8,\ 6 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{825 \cdot 112{,}4} = 3 \cdot 10^{15} \text{ Atome}.$$

Nach Gleichung (10) folgt daraus, wenn für die mittlere Teilchengeschwindigkeit Ω_1 der thermische Wert bei Zimmertemperatur $\Omega_1 = 234$ m/sec und die freie Weglänge als die des Argonatoms $L_1 = 4{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm eingesetzt wird, der Dampfdruckwert:

$$p_b = 3{,}2 \cdot 10^{-1} \text{ Dyn/cm} = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}.$$

Da die Ausbreitung der Zerstäubungspartikeln nicht, wie in Gleichung (10) angenommen (vgl. oben), streng eindimensional erfolgt und die ganze leuchtende Gasschicht für die Linienintensitäten Beitrag liefert, ist, wie sich aus der Beschlagsausbreitung schätzen läßt, der Wert p_b etwa um den Faktor 2 zu groß, das aus den beiden Methoden folgende Dampfdruckverhältnis also gegeben durch die Größe:

$$\frac{p_s}{p_b'} = 1:2{,}2.$$

Dies Resultat beweist bei Berücksichtigung der in der spektroskopischen Methode liegenden Unsicherheit, *daß ein sehr großer Teil — wenn nicht gar alle — Zerstäubungspartikeln sich bei Vermeidung von Sekundärreaktionen als Atome im Gasraum bewegen.*

b) Messungen am Zink

Den Untersuchungen am Cadmium gingen Messungen an dem anderen Homologen des Quecksilbers — Zink — voraus,

die ursprünglich im Verein mit einer Absorptionsmessung im Strahlungsgleichgewicht zu einer experimentellen Entscheidung der später am Cd gelösten Frage führen sollten. Die hierbei erzielten Resultate mögen kurz erwähnt werden, weil sie das bisherige Bild in gewisser Richtung ergänzen.

Zink zerstäubt außerordentlich schlecht; dadurch wurde es nötig, den Quecksilber-Dampfdruck durch Ausfrieren des U-Rohres bei $-21°$ C auf $2 \cdot 10^{-5}$ mm herabzusetzen, nachdem vorher durch 36stündiges Ausfrieren in flüssiger Luft der Hg-Dampf möglichst gänzlich beseitigt war. Es wurden dann in jeweils halbstündigem Abstand eine Anzahl Vergleichsaufnahmen bei den Betriebsbedingungen: 2000 Volt, 50 Milliampere und einem Argongasdruck von 0,08 mm gemacht. *Bei 11 Aufnahmen* schwankte das Intensitätsverhältnis der Linien, schon korrigiert, mit den Extremwerten $Zn/Hg = {}^1/_{35}$ und ${}^1/_{33}$ um den Mittelwert: $Zn/Hg = {}^1/_{31}$, während auf den ersten Aufnahmen die Hg-Linie erheblich intensiver erschien, auf den letzten dank der längeren Zerstäubungsdauer abklang. Aus dieser, bei Cd viel stärkeren, Absorptionserscheinung ließ sich voraussehen, daß schon der primär in Z herrschende Hg-Dampfdruck den im U-Rohr eingestellten Sättigungsdampfdruck erheblich unterschritt und dementsprechend der spektroskopisch gemessene Dampfdruck erheblich höher liegen würde als der aus der Beschlagsdichte ermittelte.[1]) Dies war in der Tat der Fall: Erweitert man die von Kuhn (15) gemachte Beobachtung, daß das Intensitätsverhältnis der Interkombinationslinien bei Hg gegen Cd gleich dem quadratischen Verhältnis der Triplettabstände in den beiden Atomen ist, auf Zn, so folgt ein Intensitätsverhältnis im Strahlungsgleichgewicht Zn/Hg = etwa ${}^1/_{120}$ und ein spektroskopischer Dampfdruck $p_s = 7{,}6 \cdot 10^{-5}$ mm für Zn aus den Schwärzungsmessungen. Aus der in 3600 Sek. gebildeten Niederschlagsschicht von 52 $\mu\mu$ Dicke folgt andererseits p_b = etwa $6 \cdot 10^{-6}$ mm, also $\frac{p_s}{p_b} = 12:1$. In diesem Resultat läßt sich eine nochmalige Unterstützung des oben geführten

1) Eine genaue Definierung des Hg-Dampfdruckes ließ sich nicht erreichen, weil eben die schlechte Zerstäubbarkeit des Zn eine Herabsetzung der Hg-Temperatur unter das Zimmerniveau gebot und dieses Ausfrieren nur in dem U-Rohr, nicht in Z selber, möglich war.

Beweises von der atomaren Natur der Zerstäubungspartikeln erblicken.

c) Messungen an Silber

Das merkwürdige Verschwinden der Hg-Linien bei der Cadmiumzerstäubung legt die Frage nahe, wie sich die Verhältnisse im Edelmetalldampf gestalten würden; deshalb wurden die Untersuchungen noch kurz auf Silber ausgedehnt. Zugleich hatten Messungen an diesem Metall noch aus zwei anderen Gründen Interesse: Das Intensitätsverhältnis der Dublettresonanzlinien ist theoretisch als 1:2 bekannt, also in dem Schwärzungsvergleich der beiden Ag-Linien liegt eine Kontrolle der spektroskopischen Meßmethode. Ferner ergibt sich aus Messungen von Füchtbauer und Joos (20) die Konstante C der Gleichung (4) für das Cäsiumdublett gegenüber der Hg-Linie 2537. Betrachtet man Cäsium, was allerdings nicht streng richtig ist, als Homologes des Silbers, so läßt sich untersuchen, mit welcher Näherung sich die „Methode der spektroskopischen Dampfdruckmessung" auf den Vergleich zweier Linien verschiedenen Termtyps und nichthomologer Elemente (Ag und Hg) übertragen läßt. *Aus dem Ausfall dieser Messung* ergeben sich, weil die Vorbedingungen der Methode nicht zutreffen, natürlich *keinerlei Schlüsse auf den Mechanismus der Kathodenzerstäubung*, vielmehr umgekehrt muß ihr Resultat unter der Annahme eines atomaren Zerstäubungsvorgangs diskutiert werden.

Die Silberaufnahme Nr. 16 (s. Fig. 15) kam — durch drei gute andere Platten kontrolliert — unter entsprechenden Betriebsbedingungen und Belichtungsverhältnissen wie die Cadmiumaufnahme Fig. 11 zustande (1500 Volt, 50 Milliampere, 0,14 mm Argondruck; $1^1/_2$ Min. bei Spektralbelichtung, 3 Min. Stufen bei 15 Ampere). Der grundsätzliche Unterschied zwischen den beiden Platten tritt aber sofort hervor und wird durch die Photogramme Fig. 16a und 16b der Ag-Linie 3281 bzw. Hg-Linie 2537 noch stärker betont: *Der Quecksilberdampfdruck bleibt von der Silberzerstäubung völlig unbeeinflußt.*

In Tab. 3 ist eine Auswertung der Aufnahme Nr. 16 gegeben; dabei sind die spektralen Einzelbilder in zeitlicher Folge numeriert und die Intensitätsverhältnisse der Linien noch ohne Korrektionen angeführt.

Tabelle 8

Bild Nr.	J 3383/3281	J 3281/2537
1	1 : 2,08	1 : 17,7
2	1 : 2,02	1 : 11,2
3	"	"
4	"	"
5	1 : 2,09	1 : 11,6
6	"	"
7	"	"
8	"	"

Die Korrektion für Bogenstrahlung und Dispersion bringt in das Intensitätsverhältnis der Dublettlinien 3383/3281 noch einen Faktor 1 : 1,3 hinein, näherungsweise die gleiche Korrektion ist aber auch in umgekehrtem Sinne anzubringen, um die Überstrahlung der Stufen bei 3383 durch die Cyanbanden des Kohlebogens in Rechnung zu stellen. *Die Kontrolle der Meßmethode führt also zu dem richtigen Intensitätsverhältnis der Dublettlinien.*

Legt man gemäß Analogieschluß zwischen Cäsium und Silber dem Faktor C für 3281/2537 den Wert 20 bei und multipliziert das in der Tabelle gegebene Intensitätsverhältnis Ag/Hg mit seinem Korrektionsfaktor 1 : 16, so ergibt sich als spektroskopischer Dampfdruckwert, da der Hg-Vergleichsdampfdruck genau wie bei der Cd-Messung für Zimmertemperatur gesättigt eingestellt war: $p_s = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$ mm. Aus der Beschlagsdichte umgekehrt — 86 $\mu\mu$ in 510 Sek. — folgt ein Dampfdruck $p_b = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ mm. Nimmt man an, daß die Unsicherheit in der Wahl des Faktors C das Endergebnis nicht größenordnungsmäßig verschiebt, so *besagt das Resultat*: $\frac{p_s}{p_b} = 1 : 90$, *daß die Methode der spektroskopischen Dampfdruckmessung auf den Vergleich so verschiedenartiger Spektrallinien bei Anregung durch Elektronenstoß nicht mehr anwendbar ist.*

8. Der Ladungszustand der Zerstäubungsteilchen

Als die Frage nach der Teilchengröße dahin entschieden wurde, daß es sich um Atome handele, war damit eigentlich auch schon der indirekte Nachweis erbracht (vgl. Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte), daß der *Metallstaub primär ungeladen* ist. Trotzdem war es wünschenswert, dies Resultat

durch einen direkten experimentellen Beweis zu stützen. So wurden (vgl. Fig. 17) an der Auffangsschutzplatte $G-G$ zwei Zinkbleche von 6,5 cm Länge und 2,5 cm Breite isoliert derart befestigt, daß sie einen Kondensator von 3 cm Plattenabstand und 2 cm Tiefe vor der eigentlichen Auffangplatte bildeten. An die Platten wurde eine Potentialdifferenz gelegt und bei ungestörter Primärentladung (Dunkelraumgrenze $D-D$) die Beschlagsdichte als Funktion dieser Querspannung untersucht: als Kathodenmetall diente Silber.

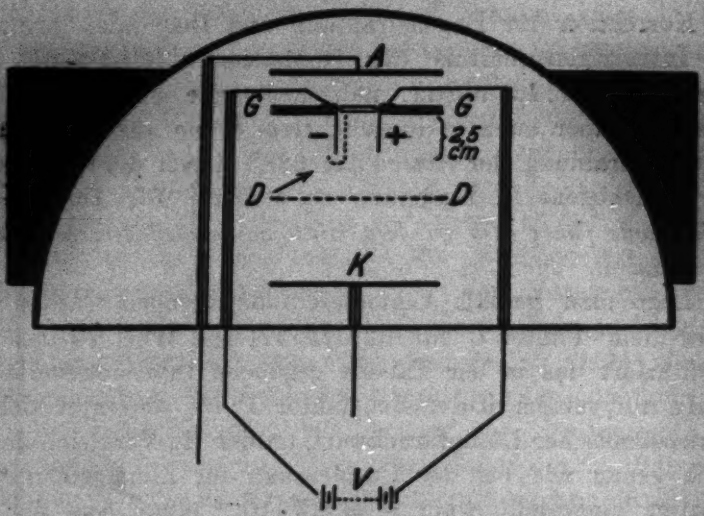


Fig. 17

Es zeigte sich, daß Potentialdifferenzen bis 300 Volt keinerlei Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der entstehenden Schichten ausübte. Bei 550 Volt hingegen, der höchsten, wegen der primären Ionisation erreichbaren Querspannung trat im ganzen Dunkelraumsbereich der *negativen* Platte eine *erhebliche Verstärkung* des Metallbeschlages auf.[1]) Daraus ist wiederum zu schließen, daß die *Primäratome ungeladen* sind und erst durch Stoßionisation in starken elektrischen Feldern zu *Kationen* werden können.

1) Güntherschulze beobachtet an seinen Niederschlagsbildungen (Ztschr. f. Phys. 36. S. 570. 1926), ähnlich wie hier, eine besonders große Dichte innerhalb des optischen Fallraums. Bei seinen Betriebsbedingungen — hoher Gasdruck und große Stromdichte — dürfte entsprechend Stoßionisation die Ursache sein.

Zusammenfassung

Die Themafrage nach Art und Ladungszustand der bei der Kathodenzerstäubung emittierten Metallteilchen wurde experimentell dahin beantwortet, daß es sich *primär* — wenigstens zu einem sehr großen Prozentsatz — *um ungeladene Atome* handelt. Dieser Beweis konnte an den fliegenden Partikeln selbst erbracht werden durch eine *neue Methode der „spektroskopischen Dampfdruckmessung"* in Kombination mit einer *„Dampfdruckmessung aus der Beschlagsdichte"*.

Die Benutzbarkeit der spektroskopischen Methode, deren Anwendungsmöglichkeiten nicht mit dem vorliegenden Fall erschöpft sind, hängt von der Beachtung *einer Reihe optischer Vorbedingungen* ab, die *eingehend formelmäßig diskutiert* wurden. Die Untersuchung des Zerstäubungsvorgangs selber verlangte die *Schaffung einer höchsten Ansprüchen genügenden Zerstäubungsapparatur*.

Für die *ausschlaggebenden Versuche* kam nur *Cadmium als Kathodenmetall* in Frage; durch *Messungen am Zink und Silber* wurden die Resultate ergänzt. *Außer dem* oben vorweggenommenen *Endergebnis* läßt sich als *neues experimentelles Resultat* der Arbeit die *Beobachtung eines besonderen Absorptionseffektes bei der Cadmiumzerstäubung* anführen.

Diese Arbeit war anfänglich mit Hrn. Prof. Joos, der jedoch bald wegen dringlicherer Aufgaben ausschied, gemeinsam geplant worden; ihm verdanke ich den Hinweis, die Hg-Linie zum Intensitätsvergleich heranzuziehen, Mitarbeit bei den ersten Vorversuchen und auch späterhin manchen guten Rat, wofür ich ihm auch an dieser Stelle herzlichst danken möchte.

Mein hochverehrter Lehrer, Hr. Geheimrat M. Wien, stellte mir weitherzig alle Mittel des Instituts zur Verfügung, die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft unterstützte die Arbeit finanziell; Hr. Prof. Straubel, Leiter der Firma Carl Zeiss, gewährte großzügig die Möglichkeit, das Zerstäubungsgefäß bei der Firma Schott & Genossen herstellen zu lassen, die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen überließ unentgeltlich eine Argonbombe. Allen diesen Stellen und nicht zuletzt Hrn. Ingenieur Pfannenschmidt von der Firma Schott, der

nach einem ganz neuartigen Verfahren unter Berücksichtigung aller Wünsche die Quarzglocke herstellte, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Jena, Physikalisches Institut d. Univ., 6. Mai 1926.

Literaturverzeichnis

1) J. Pflücker, Pogg. Ann. 103. S. 90. 1858.
2) W. Crookes, Proc. of Royal. Soc. 50. S. 88. 1891.
3) F. Rother u. K. Lauch, Physik. Ztschr. 24. S. 462. 1923.
4) A. Riede, Ztschr. f. Phys. 28. S. 177. 1924.
5) V. Kohlschütter u. A. Noll, Ztschr. f. Elektrochemie 18. S. 419. 1912.
6) N. Galli, Diss. Göttingen 1913.
7) M. Knoll, Diss. T. H. München. S. 107. 1923.
8) M. L. Houllévigue, C. R. 148. S. 1320. 1909.
9) M. L. Houllévigue, C. R. 150. S. 1287 u. 1683. 1910.
10) M. Knoll, Diss. T. H. München 1923.
11) E. Paschen, Ann. d. Phys. 71. S. 142. 1923.
12) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 617. 1919.
13) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. 38. S. 669. 1912.
14) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. S. 451. 1921.
15) W. Kuhn, Naturwissenschaften 14. S. 48. 1926.
16) G. Gehlhoff, Verhandlg. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. S. 271. 1911.
17) G. Hansen, Ztschr. f. Phys. 29. S. 356. 1924.
18) F. Patzelt, Ztschr. f. techn. Phys. 4. S. 66. 1923.
19) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 864. 1909.
20) Chr. Füchtbauer, G. Joos und O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71. S. 223. 1923.

(Eingegangen 8. Mai 1926)

3. *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Wirkungsquerschnittes gegenüber langsamen Elektronen*[1]*);*

von Martin Rusch

Zweck der Methode

§ 1. Die Versuche von A. Glaser[2]) „Über eine neue Erscheinung am Diamagnetismus der Gase" lassen vermuten, daß sich auch diamagnetische Atome und Moleküle im Magnetfelde orientieren. Eine Bestätigung oder Widerlegung dieser Vermutung erscheint für die Erforschung des Baues derartiger Teilchen so wichtig, daß es notwendig ist, eine Methode zur *direkten* Untersuchung der Frage der Orientierung zu ersinnen und durchzuführen. Prinzipiell können folgende zwei Arten von Versuchen darüber Aufschluß geben:

§ 2. Einmal kann man einen Atomstrahl[3]), dessen Teilchen im homogenen Magnetfelde gerichtet sind, durch einen Raum senden, der unter einem dem ersten gleichgerichteten homogenen Magnetfelde steht. Vergleicht man dann den auf dem Auffangeplättchen sich abzeichnenden Atomstrahlquerschnitt, wenn sich einmal im Versuchsraume höchstes Vakuum, das andere Mal Gas von geringem Druck befindet, dann würde von einer — durch die Anwesenheit des Gases bedingten — Verbreiterung des Atomstrahlquerschnittes, sofern diese unsymmetrisch ausfiele, auf eine Orientierung der Gasteilchen im Magnetfelde zu schließen sein.

---

1) Diese Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Universität Tübingen angestellt. Ich bin dessen Leiter, Hrn. Prof. Gerlach, für die — durch Übertragung einer Notgemeinschafts-Assistentenstelle des Elektrophysik-Ausschusses — gewährte Arbeitsmöglichkeit, für Überlassung der Apparate und gelegentliche Diskussionen zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Dem Elektrophysik-Ausschuß sei auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

2) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924 u. 78. S. 641. 1925.

3) W. Gerlach, Z. B. Ergebn. d. exakt. Naturwiss. III. S. 182. 1924.

§ 3. Ein zweiter Versuch, der wegen der viel feineren Sonden, mit denen gearbeitet wird, tiefer in die Kenntnis der Atomkraftfelder einzudringen verspricht, ist die Untersuchung des Wirkungsquerschnittes (W.Q.) gegenüber langsamen Elektronen[1]; und zwar derart, daß man im Versuchsraum einmal ein zur Elektronenstrahlrichtung senkrecht, das andere Mal parallelgerichtetes Magnetfeld herrschen läßt. Dem Elektronenstrahl stellt sich dann — vom Standpunkt der Orientierungshypothese aus betrachtet — im ersten Falle ein Querschnitt der Teilchen entgegen, der die magnetische Vorzugsachse in seiner Ebene enthält; im zweiten Falle der zu dieser Achse senkrechte Querschnitt des Teilchens. Eine Verschiedenheit der auf diesen beiden Wegen erhaltenen W.-Q.-Funktionen würde die Richtigkeit der Orientierungshypothese beweisen und Kenntnisse über die Art der Atomkraftfelder vermitteln.

Im Verlaufe von Untersuchungen über diese Frage gelang es mir, eine neue Methode zur W.-Q.-Messung auszuarbeiten; über diese soll im folgenden berichtet werden.

Prinzipielles zur Methode

§ 4. Es ist bisher nur eine[2]) magnetisch streng definierte Methode zur W.-Q.-Messung angegeben und zwar von C. Ramsauer.[1]) Deren Merkmale sind: 1. Die Trennung der Elektronen nach ihren Geschwindigkeiten erfolgt durch ein *senkrecht* zur Strahlrichtung stehendes Magnetfeld. 2. Daher wird eine durch die Vorzugsachse gehende Teilchenebene als W.-Q. gemessen. („W.-Q.-Messung im *transversalen* Magnetfelde.“)

Im Gegensatz zu ihr steht die hier angegebene Methode zur W.-Q.-Messung im *longitudinalen* Magnetfelde. Bei ihr ist das zur Monochromatisierung angewandte Magnetfeld dem Elektronenstrahl praktisch *parallel* gerichtet. Dadurch wird

1) C. Ramsauer, Z. B. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 19. S. 345. 1923.

2) Alle im sogenannten magnetfeldfreien Raume angestellten Untersuchungen sind bis zur Klärung der Orientierungsfrage als (in obigem Sinne) undefiniert anzusehen, da nach einer Extrapolation der Glaserschen Felddruckbeziehung 1 Proz. des Erdmagnetfeldes bei z. B. 0,1 mm Druck bereits genügen würde, um eine Orientierung herzustellen. Aus diesem Grunde wird die vom Verf. angekündigte ausführliche Beschreibung der in Danzig vorgetragenen Versuche (Phys. Ztschr. 26. S. 748. 1925) bis zur Klärung der Orientierungsfrage zurückgehalten.

der zur magnetischen Vorzugsachse senkrecht stehende Teilchenquerschnitt als W.-Q. gemessen.

§ 5. Beiden Anordnungen liegt die von C. Ramsauer angegebene Differenzmessungsmethode zugrunde, die die Untersuchungen unabhängig von Schwankungen in der Elektronenquelle macht. Die Longitudinalmethode hat den Vorzug der leichteren Justierbarkeit (Blenden auf einer Geraden, gegen Blenden auf einem Kreise) und den Vorteil, daß sie bei der Monochromatisierung zugleich fokussierend wirkt. Sie hat den Nachteil, daß die Elektronenstrahlrichtung nicht exakt parallel der Magnetfeldrichtung steht, sondern nur — durch geeignete Dimensionierung und Anordnung der Blenden — mit beliebiger Genauigkeit der idealen Parallelrichtung angenähert werden kann.

§ 6. H. Busch[1]) hat mit seiner „e/m-Bestimmung im longitudinalen Magnetfelde" die Methode der Monochromatisierung im longitudinalen Magnetfelde bereits indirekt vorgezeichnet. Sie wird zur W.-Q.-Messung im folgenden mehr zur Erzeugung eines Elektronenstrahles im longitudinalen Magnetfelde, als zur Trennung nach Geschwindigkeiten benutzt; sie sei aber ihrer prinzipiellen Wichtigkeit wegen ausführlich behandelt.

Treten durch die zunächst punktförmig gedachte Blende B_1 Elektronen der Geschwindigkeit v unter dem Winkel ϑ gegen

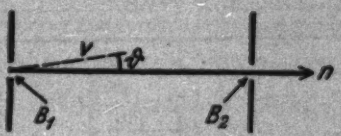


Fig. 1

die Blendennormale n aus, so beschreiben sie unter der Wirkung eines homogenen, n parallel gerichteten Magnetfeldes H Schraubenlinien um einen Zylinder vom Radius r; jeder zu einem Wertetripel v, ϑ, H, gehörende Zylinder enthält die Gerade n in seiner Mantelfläche. Die genannten Größen sind durch die bekannte Beziehung

$$\frac{e}{m} \cdot H \cdot r = v \cdot \sin \vartheta \tag{1}$$

1) H. Busch, Phys. Ztschr. 23. S. 438. 1922. Vgl. hierzu E. Riecke, Ann. d. Phys. 13. S. 191. 1881.

verknüpft; e/m, die spezifische Ladung der Elektronen, ist im folgenden für die hier in Anwendung kommenden langsamen Strahlen konstant $= 1{,}77 \times 10^7$ gesetzt.

Führt[1]) man die Zeit τ ein, in der ein Elektron um seinen Zylinder herumläuft, also die Zeit zwischen zwei Durchgängen durch die Blendennormale, so wird für die Longitudinalgeschwindigkeit $v \cdot \cos\vartheta = u$

$$l = v \cdot \cos\vartheta \cdot \tau = u \cdot \tau \tag{2}$$

und für die Transversalgeschwindigkeit $v \cdot \sin\vartheta$

$$2\pi r = v \cdot \sin\vartheta \cdot \tau \tag{3}$$

Aus (2) und (3) folgt

$$\operatorname{tg}\vartheta = \frac{2\pi r}{l} \tag{4}$$

Aus (1), (2) und (3) folgt

$$\frac{e}{m} \cdot H = \frac{2\pi u}{l} = \frac{2\pi \cdot v \cdot \cos\vartheta}{l} \tag{5}$$

Gl. (5) besagt: *Alle* mit gleicher Longitudinalgeschwindigkeit durch B_1 hindurchfliegenden Elektronen werden in einem um die Strecke l von B_1 entfernten Punkte B_2 der Blendennormalen wieder vereinigt.

Es liegt nahe, diese ungeheuer stark fokussierende Wirkung zur Erzeugung eines Elektronenstrahles von (innerhalb angebbarer Grenzen) einheitlicher Geschwindigkeit zu benutzen, da

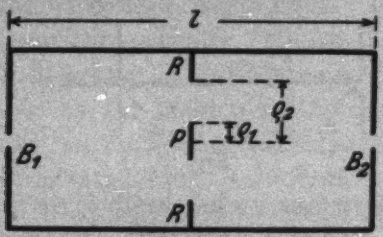


Fig. 2

sich $\cos\vartheta$ bei einer Änderung von ϑ in der Nähe $\vartheta = 0$ nur wenig ändert. Zur praktischen Ausgestaltung eines brauchbaren Elektronen-„Monochromators" sind folgende zwei Punkte zu beachten (Fig. 2).

[1]) Über eine Zusammenstellung der durch Hinzunahme eines elektrischen Feldes verallgemeinerten Bewegungsgleichungen vgl. H. Diesselhorst: Elster-Geitel-Festschrift S. 318. 1915.

1. Der ϑ-Bereich wird durch die zwischen den beiden Blenden B_1 und B_2 ($\overline{B_1 B_2} = l$) zentrierten Stücke, die Platte P ($\phi = 2\varrho_1$) und den Ring R (innerer $\phi = 2\varrho_2$) begrenzt.

2. Die der Magnetfeldrichtung exakt parallel fliegenden, also nicht der monochromatisierenden Wirkung unterworfenen Elektronen werden durch die Platte P ausgeblendet.

Steht diese Anordnung in einem der Blendenachse parallel gerichteten Magnetfelde H, so gelangen von den aus der Elektronenquelle E durch B_1 fliegenden Elektronen nur diejenigen durch B_2, die eine durch (5) gegebene Longitudinalgeschwindigkeit besitzen. Der ϑ-Bereich ist begrenzt durch (4).

$$\operatorname{tg}\vartheta_1 = \frac{\pi}{l}\varrho_1 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg}\vartheta_2 = \frac{\pi}{l}\varrho_2$$

und die Gesamtgeschwindigkeit durch die Werte v_1 und v_2

$$v_1 = \frac{u}{\cos\vartheta_1} = u\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{l}\varrho_1\right)^2}; \quad v_2 = u\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{l}\varrho_2\right)^2}$$

und die im Spannungsmaß ausgedrückten Geschwindigkeiten:

$$V_1 = U\left[1 + \left(\frac{\pi}{l}\varrho_1\right)^2\right] \quad \text{und} \quad V_2 = U\left[1 + \left(\frac{\pi}{l}\varrho_2\right)^2\right]$$

Der Mittelwert $V = {}^1/_2(V_1 + V_2)$ ist mit dem Fehler $\pm \Delta V$ behaftet:

$$\Delta \cdot V = {}^1/_2 \frac{\pi^2}{l^2}(\varrho_2{}^2 - \varrho_1{}^2) \cdot U$$

Tabelle 1

Beispiel Nr.	ϱ_1 mm	ϱ_2 mm	V/U	Δ Proz.	F
1 [1])	1,0	1,5	1,018	$\pm$ 0,7	6
2	0,5	1,5	1,014	$\pm$ 1,1	10
3	0,5	3,0	1,051	$\pm$ 4	30
4	5,0	5,5	1,304	$\pm$ 1,8	15

1) Selbst bei der im Beispiel 1 erreichten Homogenität ist die fokussierende Wirkung noch so stark, daß es aussichtsreich erscheint, die noch nicht allgemein als endgültig anerkannte (vgl. P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten, S. V u. VI. 1925) Größe der He-Ionisierungsspannung — unter Umgehung einer Kontaktpotentialkorrektur — mit magnetischer Geschwindigkeitsbestimmung direkt experimentell zu bestimmen.

Anm. b. d. Korr.: Die hier vorgeschlagene Messung ist kürzlich für Hg mit Hilfe eines transversalen Magnetfeldes durchgeführt. E. O. Lawrence, Phys. Rev. 27. S. 515. 1926.

Einige Zahlenbeispiele in Tab. 1 mögen die Fehlergrenzen (für $l = 30$ mm berechnet) erläutern. Setzt man — was keineswegs immer zutrifft — voraus, daß die durch B_1 fliegenden Elektronen keine Richtung bevorzugen, so ist der Raumwinkel F berechenbar, aus dem alle Elektronen nach B_2 fokussiert werden. Er ist für die Beispiele in Einheiten desjenigen Raumwinkels angegeben, der einer (sehr groß gewählten) Blende vom Durchmesser 2 mm an der Stelle B_2 entspricht.

§ 7. *Elektronen höherer Ordnung.*[1]) Prinzipiell können natürlich (Gl. 5) bei einem Felde H außer den Elektronen „erster Ordnung", d. h. außer denen, die *nach einmaligem Umlauf* um den gedachten Zylinder den Blendenpunkt B_2 treffen, auch die Elektronen 3., 5., 7., ... Ordnung mit einer Geschwindigkeit $^1/_3\ v$, $^1/_5\ v$ ..... durch B_2 aus dem Monochromator austreten, da sie bei diesen Geschwindigkeiten beim 3., 5. ... Durchlaufen der Blendenachse gerade auf B_2 treffen. Die graden Ordnungen werden, da sie alle durch die Mitte von P gehen müßten, ausgeblendet.[2])

Diese Elektronen höherer Ordnung können erst dann — die Monochromatisierung gefährdend — störend auftreten, wenn die zwischen der Elektronenquelle und der Blende B_1 herrschende wahre Spannung mindestens 9mal kleiner ist als die Spannung derjenigen Elektronen, die gerade fokussiert werden sollen. Dies ist bei Messungen oberhalb 1 Volt im allgemeinen nicht der Fall. Will man wesentlich unter die Geschwindigkeit 1 Volt herunter gehen, so braucht man nur noch *eine* weitere Blende einzufügen, die die Elektronen 3. Ordnung abfängt und erhält dann eine bis zu $^1/_{25}$ Volt herab rein bleibende monochromatisierende und zugleich fokussierende Wirkung.[3])

1) Es wird bei der Wahl der abkürzenden Bezeichnungen die optische Analogie weitergeführt.

2) Man erhält übrigens leicht bei entsprechender Verdoppelung des Magnetfeldes die Elektronen 2. Ordnung, wenn man $2\varrho_1$ kleiner wählt als den Durchmesser der Blenden B_1 und B_2. Ist $2\varrho_1$ nahe gleich diesem ϕ, so ist auf eine besonders exakte Justierung zu achten, wenn die Elektronen 2. Ordnung sicher ausgeblendet werden sollen. Eine Entscheidung, ob man es bei dem gerade herrschenden Magnetfelde mit Elektronen 1. oder höherer Ordnung zu tun hat, ist bei angenäherter Kenntnis der zwischen E und B_1 herrschenden Spannung nach Gl. 5 leicht zu treffen.

3) Diese Methode ist also zur quantitativen W.-Q.-Messung gegenüber langsamsten Elektronen besonders geeignet. Eine Erweiterung in dieser Richtung ist in Angriff genommen.

§ 8. Durch Verwendung von Blenden endlicher Weite werden die in Tab. 1 für punktförmige Blenden angegebenen Δ größer. Die mit einer Dimensionierung wie Beispiel 3 aufgenommene Kurve (Fig. 3) stellt für Blenden-ϕ = 0,4 mm die Elektrizitätsmengen M dar, die bei dem jeweiligen Magnetfelde aus dem Monochromator austreten, wenn zwischen E und B_1 eine (nach § 16 noch zu korrigierende) Spannung von 9 Volt herrscht. Die bei allen gleichartigen Kurven im Bereich zwischen 4 und 30 Volt etwa 5 Proz. der zum Maximum gehörenden Magnetstromstärke betragende Halbwertsbreite zeigt, daß auch in der praktischen Anwendung die theoretisch berechneten Fehler nicht wesentlich überschritten werden; denn einer Halbwertsbreite von (im Mittel aller Kurven) 5,3 Proz. entspricht ein Δ von 5,3 Proz., während das berechnete 4 Proz. beträgt.

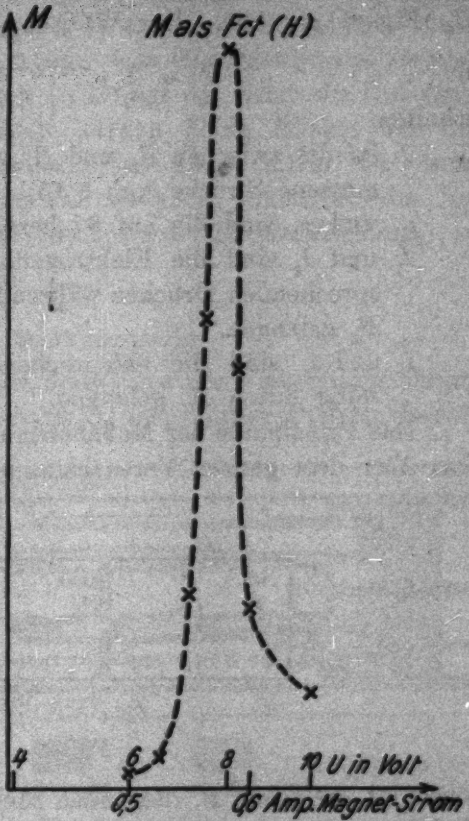


Fig. 3

§ 9. Der Elektronenmonochromator im longitudinalen Magnetfelde wurde einer W.-Q.-Meßanordnung vorgeschaltet. Mit „Wirkungsquerschnitt α_0“ wird mit C. Ramsauer[1]) „die wirksame Querschnittssumme aller Moleküle“, die in 1 ccm bei 0° C und 1 mm Hg-Druck enthalten sind, bezeichnet. Unter „wirksamer Querschnitt“ ist dabei diejenige Molekülfläche zu verstehen, bei deren Durchquerung ein Elektron in seiner

1) C. Ramsauer, a. a. O.

Richtung *oder* in seiner Geschwindigkeit derart beeinflußt wird, daß es aus dem Strahl ausscheidet. Die Größe einer gerade noch meßbaren Beeinflussung ist durch die Durchmesser der den Strahl begrenzenden Blenden prinzipiell gegeben.[1]) Im vorliegenden Falle ist der Strahl durch die Blenden B_2 und B_3 (Fig. 4) gegeben. Der W.-Q. α_0 wird aus der Gleichung

$$\frac{i_2}{J_2} = \frac{i_1}{J_1} e^{-\alpha_0 (p_2 - p_1) L} \quad (6)$$

erhalten.

L ist die zwischen B_2 und B_3 von den Elektronen durchmessene Strecke (vgl. § 15).

p_1 und p_2 sind die auf 0° bezogenen Gasdrucke.

J_1 und J_2 sind die Elektronenmengen, die bei den entsprechenden Drucken während eines Zeitintervalls durch B_3 gelangen.

i_1 und i_2 sind die entsprechenden Mengen, die gleichzeitig durch B_3 gelangen.

Das Prinzipielle der Meßanordnung ist in Fig. 4 gezeichnet. Das über dem ganzen Versuchsraume herrschende Magnetfeld

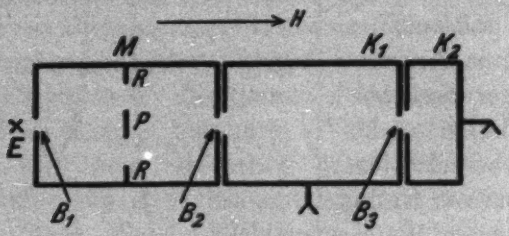


Fig. 4

vereinigt die durch B_1 fliegenden Elektronen einer durch Gl. (5) definierten Geschwindigkeit zum ersten Male in B_2, und da $B_1 B_2 = B_2 B_3 = l$ gewählt ist, zum zweiten Male in B_3. E ist die Elektronenquelle, B_1, B_2, P und R bilden den Monochromator; in dem Faraday-Käfig K_2 werden die Elektronen-

1) Der Einfluß dieser Mindestgröße einer gerade noch meßbaren Beeinflussung ist noch nicht geklärt. Mit der vorliegenden Methode ist eine Untersuchung dieser Frage wegen der leichten Auswechselbarkeit der Blenden (im wesentlichen kommt B_2 in Frage) praktisch ausführbar und in Vorbereitung. (Vgl. Anmerkung 3, S. 723.

2) Vgl. Anm. 1, S. 708 Die Indices beziehen sich auf die Gasdrucke p_1 und p_2, wobei p_1 in der Regel Vakuum bedeutet.

mengen i aufgefangen; diese i werden durch die jeweils in dem Käfig K_1 zurückbleibenden Elektronenmengen zu den I ergänzt.

Dieses Zurückbleiben eines Teiles der Elektronen ist durch mehrere Gründe bedingt. 1. Durch die geometrische Anordnung und die nicht völlig zu erreichende Monochromatisierung. 2. Durch den Dampfdruck der Restgase. Diese beiden Gründe bedingen das Zurückbleiben eines vom Gasdruck p *unabhängigen* Prozentsatzes der jeweiligen I. Infolge der durch die Differenzmessung bedingten Division werden beide Effekte bei der Messung von α_0 ausgeschaltet;[1]) es bleibt allein der dritte Grund für ein Zurückbleiben bestehen, nämlich: die Beeinflussung der Elektronen durch die der Druckdifferenz $p_2 - p_1$ entsprechenden Gasmenge.

Die Meßanordnung

§ 10. Fig. 5 stellt die Maßskizze der Versuchsanordnung dar. In ihr erkennt man nach dem Vorhergehenden leicht:

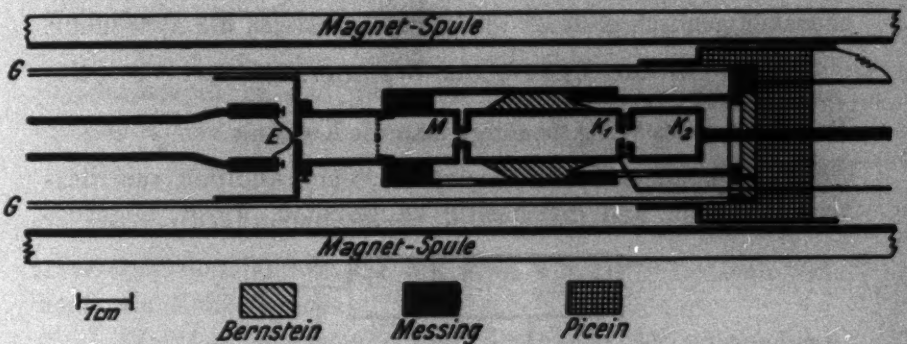


Fig. 5

Die Elektronenquelle E, ein auf Rotglut geheiztes Platinband mit Oxydbelag.

Den Monochromator M; seine Blenden haben 0,4 mm φ seine Schutzplatte ($\phi = 1$ mm) wird von einem angeklemmten Messingdraht in dem einschiebbaren Ringe gehalten.

---

1) In der Ausschaltung dieser und anderer störender Nebeneffekte, wie Schwankung in der Elektronenemission usw., ist der Wert der von C. Ramsauer angegebenen Differenzmeßmethode begründet; sie ist als die einzige exakte Methode zur W.-Q.-Messung anzusehen.

Den Faraday-Käfig K_1, in dem der W.-Q. gemessen wird; seine hintere Blende B_2 hat einen ϕ von 1 mm.

Den zweiten Käfig K_2.

Auf dem vorderen Ende des Monochromators sitzt eine Schutzplatte mit Schutzzylinder, um zu vermeiden, daß „falsche" Elektronen auf Umwegen durch die Luftlöcher an die Käfige gelangen. Die ganze Anordnung außer E hängt an einer mit Picein auf das Glasrohr G aufgekitteten Messingplatte und ist — außer K_1, K_2 und deren Zuleitungen — dauernd geerdet. Für elektrostatischen Schutz der gesamten Meßanordnung ist genügend Sorge getragen. Die durch einen Schliff eingeführte Elektronenquelle E kann auf ein beliebiges Potential gegen Erde geladen werden. Das Ganze steckte in einer (verkürzt gezeichneten) Magnetspule, deren Achse mit der Blendenachse zusammenfällt und der Richtung des Erdmagnetfeldes parallel gestellt ist. Eine Quarzstufenstrahlpumpe und ein unmittelbar vor das Versuchsgefäß geschaltetes Absorptionsrohr, das zur Vermeidung von Hg- und Fettdämpfen in ein Aceton-Kohlensäurekühlgemisch gesteckt war, vervollständigen die Anordnung.

§ 11. *Direkte Messung des Doppelverhältnisses* $\frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$. Zur Berechnung des W.-Q. benötigt man die Kenntnis von $\frac{i_1}{i_2}$ und $\frac{J_1}{J_2}$ (Gl. 6). Um diese Werte direkt, d. h. ohne Addition von Elektronenmengen, und gleichzeitig zu erhalten, wurde folgendes

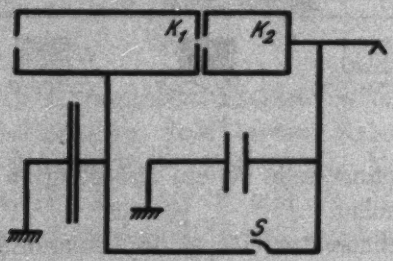


Fig. 6

Meßverfahren angewandt. Zunächst wird (Fig. 6) K_2 mit dem Elektrometer verbunden, E eine Zeitlang geglüht und dann i_1 mengenelektrisch bestimmt: $i_1 = c_1 a_1$ Skt. Währenddessen sammeln sich die *gleichzeitig* nach K_1 gelangenden Elektronen auf einem Kondensator großer Kapazität an; dann wird —

ohne Erdung von K_2 — der Schlüssel S geschlossen und so die gesamte aus dem Monochromator austretende Elektronenmenge auf das Elektrometer und die angehängten Kapazitäten verteilt und J_1 direkt gemessen: $J_1 = C_1 A_1$ Skt. Wiederholt man mit der gleichen Anordnung die Messungen bei einem zweiten Drucke p_2, so erhält man $i_2 = c_1 a_1$ Skt. und $J_2 = C_1 A_2$ Skt. Die Proportionalitätskonstanten, die nur von der Elektrometerempfindlichkeit und den jeweils angehängten Kapazitäten abhängen, sind gleich geblieben und fallen bei der Quotientenbildung heraus: $\frac{i_1}{i_2} = \frac{a_1}{a_2}$ und $\frac{J_1}{J_1} = \frac{A_1}{A_2}$. Durch Bildung des Doppelverhältnisses fallen weiterhin wegen $\frac{i_1}{J_1}$ und $\frac{i_2}{J_2}$ die Schwankungen der Elektronenquelle heraus, so daß der Bruch $\frac{i_1 J_2}{i_2 J_1} = \frac{a_1 A_2}{a_2 A_1}$ durch die *unmittelbar* am Elektrometer abgelesenen Skalenteilwerte ausdrückbar ist. Diese Meßmethode, die die Addition der Mengen, die nach K_1 und nach K_2 gelangen, umgeht, ist so lange möglich, als die durch gegenseitige Beeinflussung der Käfige eintretende Änderung der Mengenempfindlichkeiten klein bleibt. Dies ist durch die Form der Blendenvorsprünge und geeignete Zusatzkapazitäten leicht zu erreichen.

Jede Messung $\frac{i_2}{J_2}$ bei einem Drucke p_2 wurde in zwei gleichartige Vakuummessungen $\frac{i_1}{J_1}$ eingeschlossen. Ein Bartelsches Quadrantelektrometer von etwa 9×10^{-14} Coulomb/Skt. diente als Meßinstrument.

§ 12. *Das Magnetfeld.* Zur Erzeugung des notwendigen longitudinalen Magnetfeldes wurde eine 23 cm lange Spule, die in 5 Lagen auf ein Messingrohr gewickelt war, verwandt; sie war unter größter Sorgfalt gleichmäßig bewickelt worden. Der — wegen des endlichen Verhältnisses von Länge zu Breite — zu errechnende Korrektionsfaktor hatte in der Mitte den Wert 0,9818 und im Abstande 3,5 cm von der Mitte 0,9762, so daß auf der zur Messung benötigten Länge von 6,5 cm das Magnetfeld sicher bis auf 0,6 Proz. konstant war. Als Mittelwert wurde der graphisch gefundene Wert 0,9800 benutzt, der die Beziehung zwischen Magnetfeld und Stromstärke zu H (in Gauß) = 33,25 i (in Ampere) ergab. Zu diesem Felde war

das erdmagnetische Feld, dessen Richtung mit der von H zusammen fiel, in der Regel zu addieren.

In dem zur Verfügung stehenden Zimmer, das durch eine Reihe von eisernen Leitungsröhren magnetisch stark gestört war, ist mit einer Homogenität des Erdfeldes nicht zu rechnen gewesen; deshalb wurden die Messungen zunächst nur bis 1,8 $\sqrt{\text{Volt}}$ Elektronengeschwindigkeit ausgedehnt. Eisenteile waren selbstverständlich aus der näheren Umgebung des Versuchsgefäßes entfernt und durch Holz, Messing oder Aluminium ersetzt worden.

§ 13. Als *Versuchsgas* wurde Argon benutzt; es war von Linde zur Verfügung gestellt worden[1]), und enthielt weniger als 0,01 Proz. O_2 und weniger als 0,3 Proz. N_2 und war vielleicht durch geringe Spuren von Kohlenwasserstoffen, die aus dem Stahlaufbewahrungsgefäß hätten kommen können, verunreinigt. Letztere dürften zum Teile durch die Kühlung beseitigt worden sein. Da bei dieser Art der Messungen die von Verunreinigungen des Versuchsgases herrührenden Fehler im allgemeinen[2]) deren Prozentgehalt nicht übersteigen, wurde — für die zunächst erreichte Genauigkeit (§ 14) — das Argon als praktisch rein betrachtet.

§ 14. *Druckbestimmung und Fehlerschätzung.* Ein Manometer, das Drucke von einigen 10^{-3} mm Hg auf einige Prozent genau zu messen gestattete, stand leider nicht zur Verfügung; deshalb wurde die Druckmessung wie folgt vorgenommen: Aus einem großen Gasbehälter, der Argon unter 20,5 mm Druck enthielt, wurde mit Hilfe einer Doppelhahnschleuse die zur Messung nötige Gasmenge in die Apparatur hineingelassen; dadurch war gewährleistet, daß immer bei dem gleichen Drucke oder bei dessen Vielfachen ($2\times$, $3\times$, $4\times$) gearbeitet wurde. Das zur Berechnung des absoluten Druckbetrages nötige Volumenverhältnis von Schleuse und Apparatur wurde bei Atmosphärendruck mit Hilfe eines selbstgefertigten Rotations-

1) Hrn. Dr. Pollitzer sei auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Hilfe durch Überlassung des Argons mein wärmster Dank ausgesprochen.

2) Solange nämlich die Verunreinigungen im benutzten Geschwindigkeitsgebiete keine wesentlich höheren W.-Q. zeigen als das Versuchsgas.

manometers nach U. v. Rheden[1]) (Meßbereich 10^{-3} bis 10^{1} mm Hg) mit 4 Proz. Genauigkeit bestimmt. Der absolute Fehler der W.-Q.-Werte kann deshalb im schlimmsten Falle 5 Proz. betragen, da alle anderen, nicht durch einseitig wirkende Fehlerquellen bedingten Versuchsfehler beim Mittelwert 1 Proz. nicht überschreiten dürften. Eine Fehlerschätzung ist bei derartigen Messungen am besten aus den Abweichungen selbst zu ersehen (vgl. Tab. 3).

§ 15. *Der „wirkende Weg" L.* Der Weg, den die Elektronen zwischen den Blenden B_2 und B_3 (Fig. 4) zurücklegen, ist gleich der in Gleichung (6) auftretenden Strecke L, auf der die auf die Elektronen ausgeübte Wirkung der Atomquerschnitte gemessen wird. L ist größer als der Blendenabstand l und beträgt bei der benutzten Anordnung (Beispiel 3 der Tab. 1) am Rande von P 30,14 mm und am Rande des Ringes 31,45 mm. $L_{\text{gemittelt}} = 30{,}8$ mm.

Fehlerquellen und Vorsichtsmaßregeln[2])

§ 16. *Elektrostatische Felder.* Da im Innern des Monochromators und des Käfigs K_1 elektrische Felder — hervorgerufen durch Kontaktpotentiale, Ladung der Käfige und Felddurchgreifung — die Bahn der Elektronen störend beeinflussen können, wurden folgende Vorsichtsmaßregeln getroffen: 1. Die gesamte Apparatur war aus einheitlichem Material (Messing) gefertigt; Lötungen wurden an den in Betracht kommenden Stellen vermieden; so war z. B. der Tragdraht an das Plättchen P und die Blenden in den Zylinder nicht gelötet, sondern (festsitzend) eingeklemmt. 2. Die Aufladung der Käfige überschritt nie $^1/_{15}$ Volt. 3. Daß das elektrische, zwischen E und B_1 angelegte Feld durch die Blende B_1 in störender Weise durchgriff, war bei der Kleinheit der Blendenöffnung (Durchmesser = 0,4 mm) nicht zu befürchten.

Das sicher in der Größenordnung von 1 Volt bestehende Kontaktpotential zwischen heißem Platin mit Oxydbelag einer-

1) U. v. Rheden, Phys. Ztschr. 10. S. 316. 1909.

2) Vgl. hierzu: C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 66. S. 546. 1921. Aus dieser für alle gleichartigen Messungen grundlegenden Arbeit meines langjährigen Lehrers habe ich mehrere Vorsichtsmaßregeln und Kontrollen — sinngemäß auf meine Methode übertragen — übernommen.

seits und annähernd kaltem Messing andererseits geht in die Messung nicht als Korrektur ein, da die Elektronengeschwindigkeiten aus dem Magnetfelde berechnet werden. Eine (z. B. Tab. 2) zwischen E und B_1 herrschende elektrische Spannung ist zur Beschleunigung der Elektronen angelegt und zwar der Einfachheit halber zwischen B_1 und dem einen Ende der Glühfolie. Eine Korrektur wegen des Kontaktpotentials, des Spannungsabfalles längs der Folie und wegen der Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen ist nicht angebracht worden.

§ 17. *Falsche Elektronen*; *Elektronenreflektion*. Elektronen, die auf Umwegen die Käfige durch die nötigen Luftlöcher erreichen könnten, wurden durch den auf den Monochromator aufgesteckten Schutzaufsatz (Fig. 5) abgehalten. Um Elektronenreflektion an den Auffangeplatten zu vermeiden, wurden diese zu Faradaykäfigen umgebildet; die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von den Innenseiten eines Käfigs reflektiert wird und durch eine Blende wieder herausgelangt, ist sehr klein. Ebenso ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron, das infolge einer Beeinflussung durch ein Atom aus dem Strahl ausgeschieden ist, durch Reflektion oder eine zweite Atomdurchquerung wieder in den Strahl kommt, klein von zweiter Ordnung.

Gegen Elektronen, die — eine längere Strecke weit nahe der inneren Oberfläche des Monochromators und des Käfigs K_1 fliegend — durch eine nie vollständig zu vermeidende Inhomogenität der Oberflächen (Kontaktpotential!) beeinflußt werden könnten, wurde eine besondere Vorsichtsmaßregel angewandt. Die Form des Ringes im Monochromator (Fig. 5) ist so beschaffen, daß die in der Mitte von M befindliche Stirnfläche senkrecht auf $B_1 B_2$ steht und dem Strahl entgegen gerichtet ist; daher werden Elektronen, die auf sie auftreffen, in den vorderen Teil von M zurückreflektiert. Der Ring ist weiter nach B_2 zu stärker ausgedreht, so daß Elektronen, die gerade noch an der inneren scharfen Kante der Stirnfläche vorbeifliegen, nur ein kurzes Stück in unmittelbarer Nähe des Metalls fliegen.

Da der für die Elektronen freie Durchlaß in M im Durchmesser 2 mm kleiner ist, als der entsprechende in K_1, ge-

langen Elektronen, die unbeeinflußt bleiben, überhaupt nicht näher als bis auf 1 mm an die Zylinderwände von K_1 heran.

§ 18. *Negative Träger.*[1]) Atome, die durch Anlagerung eines Elektrons negativ geladen sind, gehorchen der Gleichung (5) ebenfalls, sofern unter m jetzt deren Masse verstanden wird. Sie können (bei den benutzten Magnetfeldern) nur dann durch B_1 gelangen, wenn ihre Voltgeschwindigkeit mehr als 2000mal kleiner ist als die entsprechende der Elektronen. Die Zahl solcher Träger ist, solange eine beschleunigende Spannung zwischen E und B_1 liegt, so klein, daß merkbare Fehler nicht zu erwarten sind.

§ 19. *Die Gasabgabe aus der Glühfolie* wurde durch vorheriges starkes Ausglühen der Folie auf ein Minimum herabgedrückt; außerdem wurde nach Gaseinlaß nur einmal gemessen (vgl. Tab. 2). Fehler, die von einer Gasabgabe herrühren, wurden nicht bemerkt (Tab. 3).

§ 20. *Als Gastemperatur im Versuchsraum* wurde Zimmertemperatur angenommen, da nach Art der Anordnung eine Wärmeübertragung von E nach dem Inneren von K_1 außer acht gelassen werden konnte.

§ 21. *Das Verhältnis i/J (für Vakuum)* sollte theoretisch für die benutzte Anordnung gleich 1 sein, sofern man die Ausschläge auf gleiche Mengenempfindlichkeit umrechnet. Nach angenäherter Messung der Kapazitäten beträgt es jedoch nur 0,80. Man kann für die fehlenden 20 Proz. außer den im § 9 angeführten Gründen auch eine nicht ganz exakte Parallelstellung der Richtungen (Erdfeld, Blendenachse und Richtung des Magnetfeldes) verantwortlich machen. Gegen eine nur geringe Neigung der Richtungen untereinander ist dieses Verhältnis nämlich sehr empfindlich, wie eine absichtliche Ver-

1) Natürlich kann diese W.-Q.-Meßanordnung oder der Monochromator allein auch für Ionenstrahlen (G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 75. S. 337. 1924; A. J. Dempster, Nature 116. S. 900. 1925; A. D. Smith, Phys. Rev. 25. S. 452. 1925) umgebildet werden, wenn man nur H und l entsprechend größer wählt. Er ist für alle derartigen Strahlen wegen seiner Lichtstärke von Bedeutung.

Für die Frage, welcher Art die den W.-Q. bedingenden Atomkraftfelder sind, ist die Ergänzung durch W.-Q.-Messung gegenüber langsamen Protonen nötig (Phys. Ztschr. 26. S. 748. 1925). Eine Untersuchung mit einer *gasfreien* Protonenquelle ist im Gange.

stellung ergab.[1]) Auch diese Fehlerquelle fällt, weil die Differenzmethode angewandt wurde, heraus.

Wesentliche Beachtung dagegen verdienen zwei Fehlerquellen, die bereits von C. Ramsauer[2]) diskutiert sind: 1. Die Verschiedenheit der i- und J-Kurven als Funktion des Magnetfeldes im auf- und im absteigenden Aste. 2. Eine durch die Inkonstanz der W.-Q.-Funktion bedingte Verschiebung der Gaskurven gegen die entsprechenden Vakuumkurven. Im Hinblick auf diese beiden Fehlerquellen kann eine W.-Q.-Messung nur dann Anspruch auf Gültigkeit machen, wenn 1. die i/J-Kurve im Maximum der Geschwindigkeitsverteilung bei Vakuum ein gewisses Stück praktisch konstant bleibt, und 2. die Maxima der i- und der J-Gaskurven so wenig verschoben werden, daß sie noch in dem erwähnten Gebiete der Konstanz von i/J (Vakuum) verbleiben. Diese Voraussetzungen wurden im Gebiete des stärksten Anstieges der W.-Q.-Kurve ($2{,}7\sqrt{\text{Volt}}$) besonders geprüft und bis auf unsystematische Fehler von 2 Proz. bestätigt gefunden.

Meßbeispiele und Ergebnisse

§ 22. Fig. 3 gab ein Beispiel der Kurven $M = F(H)$. Die Art, wie diese Kurve aufgenommen wurde, geht aus dem Beispiel Tab. 2 hervor. Um bei zwei verschiedenen Messungen die Elektronenmengen auf vergleichbares Maß zu bringen, ist es notwendig, daß die Glüh- und Wärmeableitungsverhältnisse bereits stationär geworden sind. Ein annähernd stationärer Zustand kann nach einiger Übung durch entsprechend längeres Vorglühen leicht erreicht und durch gleichlange Glühperioden in gleichen Zeitabständen aufrecht erhalten werden. Ein letzter Gang wird durch zwischengestreute Kontrollpunkte J_0 (im Beispiel 0,710 Amp.) in der üblichen Weise graphisch berücksichtigt.

Es sei ausdrücklich bemerkt, daß mit Fig. 3 keinerlei Anspruch darauf gemacht wird, daß eine Geschwindigkeitsverteilung der aus der Glühfolie ausgestrahlten Elektronen dar-

1) Ein Beweis dafür, daß dieser Grund das Fehlen der 20 Proz. wesentlich mit bedingt, ist, daß das Verhältnis i/J bei absichtlicher grober Verstellung stark mit der Elektronengeschwindigkeit abnimmt.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 64. S. 531. 1921.

gestellt sei; denn (abgesehen von der im § 6 erwähnten Fehlerbreite Δ) wirken zwei verschiedene Magnetfelder, die zu zwei verschiedenen Punkten der Fig. 3 gehören, vermutlich in verschiedener Weise auf den Auslösungsprozeß der Elektronenquelle ein.[1])

§ 23. Als Beispiel für die W.-Q.-Messungen diene Tab. 2. Für die W.-Q.-Werte selbst ist eine Vergleichbarkeit der einzelnen i- und J-Werte untereinander nicht nötig, da bei Anwendung der *Differenzmethode* die Kenntnis des *Verhältnisses* eines i- und J-Wertepaares *allein* zur W.-Q.-Berechnung genügt, während bei der Feststellung der genauen Lage des Maximums (Messung 1—7)[2]) eine Vergleichbarkeit nötig ist. Es wurde trotzdem durch Einhalten des Intervalles von 2 Min. nach Möglichkeit der gleiche Zustand auch weiterhin aufrecht erhalten, um die durch eine Änderung der Glühtemperatur bedingte, geringe — aber bei kleinsten Geschwindigkeiten deutlich merkbare — Verlagerung der Maxima der i- und J-Kurven zu vermeiden.

§ 24. Tab. 3 stellt die Ergebnisse zweier Meßreihen dar, die angestellt sind, um zu prüfen, ob sich der W.-Q. α_0 mit der Größe des angewandten Gasdruckes merkbar ändert. Die Druckproportionalität der $\lg \frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$ Werte ist bei 12,4 Volt innerhalb der Fehlergrenzen der Einzelmessung gewahrt.[3])

1) Nach Gleichung (4), die zeigt, daß bei *jeder* Geschwindigkeit die Elektronen des *gleichen* Winkelbereiches zur Fokussierung gelangen, ist r unabhängig von der Geschwindigkeit; diese Bedingung würde, sofern die Verhältnisse *vor* B_1 unabhängig vom Magnetfelde wären, hinreichend dafür sein, daß mit dem Monochromator eine Geschwindigkeitsanalyse der durch B_1 hindurchtretenden Elektronen vorgenommen werden kann.

2) Bemerkt sei im Zusammenhange mit § 21, daß der innerhalb der Einzelfehler liegende Gang der i/J-Werte bei den Messungen zwei bis vier nicht regelmäßig wiederkehrt, sondern durch den Zufall bedingt ist; dagegen zeigt sich der weit außerhalb der Versuchsfehler liegende Abfall bei 0,730 Amp. bei allen Messungen.

3) Bei 3,5 Volt zeigt sich eine Abweichung der Druckproportionalität; diese Erscheinung, die in Tübingen nicht mehr geklärt werden konnte, soll im Zusammenhange mit der in Anm. 1, S. 714 besprochenen Frage näher untersucht werden. In Fig. 7 ist der Mittelwert aus obigem Grunde eingeklammert; die mit · gezeichneten Einzelpunkte sind um so höher, je kleiner den Versuchsgasdruck war. Gelegentliche Kontrollen ergaben bei den anderen Geschwindigkeiten normales Verhalten.

Tabelle 2

Beispiel: Wirkungsquerschnittsmessung

Bemerkungen	Amp. Magn. Strom	i	J	J_0	i korrig.	J korrig.	i/J	
Dat. 28. 3. 26 8^{10}		Vakuum						
	0,710	61,2	15,3	15,3	66,0	16,5	4,00	Es wurde 0,710 Amp. als
CO_2 + Aceton-Kühlg.	0,720	65,8	16,1	15,5	70,1	17,1	4,10	Magnetstrom gewählt, da
	0,710	63,8	15,8	15,8	66,7	16,5	4,04	erfahrungsgemäß bei Gas-
Spann. EB_1 = 13,05 V.	0,700	47,1	11,8	16,5	47,1	11,8	3,99	einlaß das Maximum der
	0,730	41,8	11,0	17,5	39,4	10,4	3,79	i- und J-Kurven um einige
Kapazit.-Verh. 5,1	0,710		An das Beob.-Fernrohr gestoßen					0,1 Proz. nach kleineren
	0,710	78,3	19,9	19,9	65,0	16,5	3,94	Amperewerten rückt
Glühperiode 2′								
		24 × 10^{-4} mm Argon						
Glühdauer 15″	0,710	54,5	22,5				2,42	0,710 Amp. entsprechen
Bei Nr. 1—7 sind die		Vakuum						
Glühzeiten exakt,	0,710	69,0	17,2				4,01	$\sqrt{U} = 3{,}43\ \sqrt{\text{Volt}}$
nachher nach Möglichkeit eingehalten	0,710	79,1	20,0				3,96	V = 12,4 Volt
		96 × 10^{-4} mm Argon						
Während des Pumpens wird 2—3 mal geglüht, ohne zu messen	0,710	29,2	51,7				0,564	1) $\alpha_0 = 72{,}6\ \text{cm}^{-1}$
		Vakuum						2) $\alpha_0 = 71{,}3\ \text{cm}^{-1}$
	0,710	72,2	18,0				4,01	
	0,710	61,8	15,2				4,06	

usw.

Tabelle 3

Prüfung der Druckproportionalität

Gas: Argon; Elektronengeschwindigkeit 12,4 Volt

Dat.	Gasdrucke in mm Hg	$\lg \frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$	$\lg \frac{i_1 J_2}{i_2 J_1}$ red. auf 24×10^{-4}	Abweich. in %	W.-Q. α_0 cm^{-1}
27. 3. 26	24×10^{-4}	0,216	0,216	+ 2,3	
	48×10^{-4}	0,417	$0,208_5$	− 1,2	
	96×10^{-4}	0,836	0,209	− 1,0	
			0,211		70,6
28. 3. 26	24×10^{-4}	0,217	0,217	+ 1,9	
	96×10^{-4}	0,852	0,213	± 0	
	72×10^{-4}	0,621	0,207	− 2,8	
	48×10^{-4}	0,439	$0,219_5$	+ 3,1	
	24×10^{-4}	0,212	0,212	− 0,5	
	96×10^{-4}	0,838	$0,209_5$	− 1,7	
			0,213		71,3
					$\alpha_0 = 71,1$

§ 25. Tab. 4 und Fig. 7 geben die an Argon erhaltenen Meßresultate an. Zum Vergleich ist in der Figur die von C. Ramsauer[1]) angegebene W.-Q.-Kurve, die nach der transversalen Methode bestimmt wurde, mit eingezeichnet. Streng genommen sind allerdings die beiden Kurven nicht unmittelbar

Tabelle 4

Wirkungsquerschnitt von Argon bei 1 mm Hg; 0° C. in cm^2/cm^3

Elektronengeschwindigkeit $\sqrt{U}$	V in Volt	α_0
5,27	29,1	38,7
4,28	19,2	58,5
3,43	12,4	71,1
2,62	7,2	40,4
1,82	3,5	(25,9)

miteinander vergleichbar; denn abgesehen von einer eventuellen, bei dem Edelgas vermutlich geringen, Asymmetrie des Atomkraftfeldes (§ 3 und 4), ist die durch die Dimensionen der Blenden prinzipiell gegebene Mindestablenkung[2]) in beiden

1) C. Ramsauer, a. a. O.

2) Vgl. Anmerkung 1, S. 714.

Meßanordnungen verschieden. Dieser Einfluß ist aus den bisher nur in zwei Einzelkurven vorliegenden Messungen noch nicht abzuschätzen. Deshalb wird von einem Versuche, die

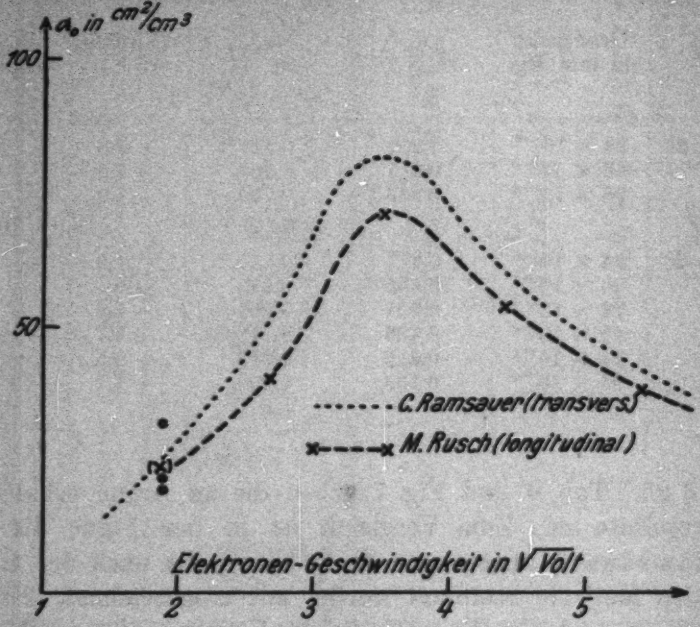


Fig. 7

Abweichung in den Absolutwerten zu deuten, in dieser wesentlich methodisch eingestellten Arbeit vorläufig abgesehen, bis die Messungen an in größerem Maße unsymmetrisch gebauten Gasteilchen vorliegen.

Zusammenfassung

§ 26. Es wird eine neue Methode zur Wirkungsquerschnittsmessung angegeben. Das Prinzip des hierzu nötigen Elektronenmonochromators beruht auf der wohl von E. Riecke zuerst angegebenen und von H. Busch zu seiner „e/m-Bestimmung" verwandten Tatsache, daß Elektronen in einem zu ihrer Geschwindigkeitsrichtung nahe parallel gerichteten homogenen Magnetfelde Schraubenlinien beschreiben, deren Achse der Magnetfeldrichtung parallel und deren Ganghöhe wesentlich nur von der Elektronengeschwindigkeit abhängt. Eine Konstruktion eines *Monochromators im longitudi-*

nalen Magnetfelde ist für das Gebiet der langsamen Elektronenstrahlen durchgeführt. Die in der relativ einfachen Justierung der Blenden, vor allem in seiner Lichtstärke liegenden Vorzüge bedingen seine vielseitige Verwendungsmöglichkeit.

Durch Kombination dieses Monochromators mit der C. Ramsauerschen Differenzmethode ist *eine neue Methode zur Wirkungsquerschnittsmessung* von Gasteilchen gegenüber langsamen Elektronen angegeben; die Messung findet im Gegensatze zu C. Ramsauers Methode im *longitudinalen* Magnetfelde statt.

Mit dieser Anordnung wurde der „Wirkungsquerschnitt von Argon im longitudinalen Magnetfelde" im Gebiete von 3,5 bis 29 Volt Elektronengeschwindigkeit ermittelt.

Braunschweig (Tübingen), im April 1926.

(Eingegangen 10. Mai 1926)

4. *Zur Berechnung des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes;*

von F. Kiebitz

1. Die Problemstellung

Die Berechnung der Ausbreitung der elektrischen Wellen in der drahtlosen Telegraphie ist der Gegenstand umfangreicher Untersuchungen gewesen. Zenneck[1]) hat den Einfluß der Leitfähigkeit einer ebenen Fläche auf den Polarisationszustand einer ebenen Welle berechnet. Allgemeiner ist das Problem von Sommerfeld[2]) behandelt worden und im Anschluß daran von einigen seiner Schüler, zuletzt wohl von Laporte.[3]) Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind analytisch nicht so einfach, daß sie ohne weiteres eine anschauliche Interpretation zuließen, die in allen Fällen einen zahlenmäßigen Vergleich mit der Wirklichkeit ermöglichte.

Es gelingt aber, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, unter besonders einfachen Voraussetzungen eine strenge Lösung der Maxwellschen Gleichung explizite zu entwickeln, welche die Kräfteverteilung in einem rotationssymmetrischen Felde in einer Form darstellt, die man als eine Verallgemeinerung der Hertzschen Lösung ansprechen kann, insofern als sie für den Fall einer Kugel von unendlich großem Radius in die Hertzsche Lösung übergeht.

Wir beschränken die Untersuchung auf den Fall eines verlustfrei leitenden rotationssymmetrischen Gebildes im freien Raume. Dieser Fall weicht von den Verhältnissen der drahtlosen Telegraphie in mancher Hinsicht ab: Die Erde ist infolge ihrer Abplattung nur bezüglich der die Pole verbindenden

1) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 23. S. 846. 1907.
2) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. 28. S. 665. 1909.
3) O. Laporte, Ann. d. Phys. 70. S. 595. 1923.

Achse rotationssymmetrisch; ihre Oberfläche ist nicht glatt, sondern sie zeigt Erhebungen von der Größe der funkentelegraphischen Wellenlängen; ihre Leitfähigkeit ist nicht unbegrenzt, und die Oberfläche ist mit einer im Verhältnis zu den interessierenden Entfernungen dünnen Schicht von unruhiger Luft bedeckt. Der Einfluß dieser Abweichungen von der Wirklichkeit ist formelmäßig schwer zu erfassen. Zum großen Teil muß er von der Erfahrung in Kauf genommen werden, wobei eine Beurteilung seiner Größe voraussetzt, daß zuvor der Fall der verlustfreien Kugel im freien Raume streng beschrieben ist; darum hat die Beschränkung der Untersuchung auf diesen einfachen Fall einiges Interesse.

Indessen ist die strenge Integration der Maxwellschen Gleichungen selbst für diesen einfachen Fall bisher nicht gelungen. Wir werden, um sie durchzuführen, des weiteren eine Einschränkung vornehmen, die darin besteht, daß wir schon im Ansatz die Untersuchung auf reine Ausbreitungsvorgänge beschränken. Damit schließen wir zwar die stehenden Schwingungen von der Betrachtung aus, die in der unmittelbaren Umgebung des Senders stattfinden, und ebenso die Übergänge zur Wellenzone. Doch hat diese Einschränkung angesichts der Hertzschen Lösung und ihrer näherungsweisen Anwendung auf die Verhältnisse der drahtlosen Telegraphie durch Abraham keine praktische Bedeutung; denn die Nahezone wird hinreichend genau durch die Hertz-Abrahamsche Darstellung beschrieben, bei der die Erdoberfläche als eben angenommen wird; und da im Umkreis von mehreren Wellenlängen, auf den sich die Nahezone praktisch beschränkt, die durchschnittlichen Unebenheiten des Geländes größere Abweichungen von der Ebene verursachen als die Erdkrümmung, so können wir für die nähere Umgebung des Senders keine bessere Beschreibung der Wirklichkeit erwarten, als sie die Hertz-Abrahamsche Darstellung bietet.

2. Der allgemeine Fall

Wir benutzen die in Fig. 1 gezeichneten Koordinaten und werden die Felder in der Richtung wachsender Koordinaten als positiv rechnen. Den Koordinatennullpunkt verlegen wir in den Ursprung der Strahlung, die y-Achse in die Symmetrie-

achse. x ist der Abstand eines beliebigen Punktes von der Symmetrieachse, r sein Abstand vom Nullpunkt, ϑ der Längenwinkel und φ der Breitenwinkel.

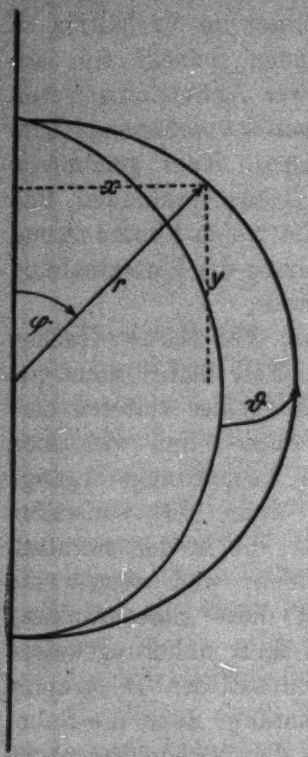


Fig. 1

In Zylinderkoordinaten geschrieben haben dann die Maxwellschen Gleichungen die bekannte Form:

$$(1)\quad \begin{cases} \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{H}_\vartheta}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} = \frac{\mathfrak{H}_\vartheta}{x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_\vartheta}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_\vartheta}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{E}_\vartheta}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial t} = -\frac{\mathfrak{E}_\vartheta}{x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_\vartheta}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{H}_\vartheta}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \end{cases}$$

Findet die Erregung der Strahlung in der Symmetrieachse statt, so kann keine Komponente der elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ in der Richtung ϑ vorkommen. Gleichzeitig werden nach der dritten, vierten und fünften Maxwellschen Gleichung die beiden Komponenten $\mathfrak{H}_x$ und $\mathfrak{H}_y$ der magnetischen Feldstärke zu Null, und die Maxwellschen Gleichungen vereinfachen sich in bekannter Weise:

$$(2)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\vartheta = \mathfrak{H}_x = \mathfrak{H}_y = 0 \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} = \frac{\mathfrak{H}}{x} + \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \end{cases}$$

Zur Einschränkung der Gleichungen auf den Fall reiner Ausbreitungserscheinungen dient folgende Überlegung: Bei einer stehenden Schwingung ist das elektrische Feld an eine be-

stimmte Stelle des Raumes gebunden, und ebenso das magnetische Feld; die Stärke des einen ist der zeitlichen Änderung des andern proportional. Dagegen besteht das Kennzeichen eines Ausbreitungsvorgangs darin, daß an jeder Stelle des Raumes und zu jeder Zeit die Energie des vorhandenen elektrischen Feldes der Energie der Bewegung dieses Feldes gleich ist, also der daselbst vorhandenen magnetischen Energie Während also, analytisch gesprochen, für eine stehende Schwingung die Gleichung gilt:

$$\mathfrak{E} \sim \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}$$

so besteht bei fortschreitenden Wellen die Beziehung:

$$\mathfrak{E}^2 = \mathfrak{E}_x^2 + \mathfrak{E}_y^2 = \mathfrak{H}^2 \tag{3}$$

Die Feldgleichungen des rotationssymmetrischen Strahlungsfeldes lauten mithin:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} &= -\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial y} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t} &= \frac{\mathfrak{E}}{x} + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} \\ \frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= -\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Sie stellen drei Bestimmungsgleichungen für die Feldstärken $\mathfrak{E}_x$, $\mathfrak{E}_y$ und $\mathfrak{E}$ dar, die durch (3) miteinander verknüpft sind. Wir benutzen diese Beziehung zu der folgenden Berechnung: Wir differentiieren (3) nach t:

$$\mathfrak{E}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \mathfrak{E}_x\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} + \mathfrak{E}_y\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial t}$$

und führen die Maxwellschen Ausdrücke für die zeitlichen Ableitungen aus (4) ein. Nach Multiplikation mit r/c ergibt sich:

$$-\mathfrak{E}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} + \mathfrak{E}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = -\mathfrak{E}_x\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial y} + \mathfrak{E}_y\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} + \frac{\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{E}_x}{x}$$

und hieraus folgt nach Division durch $\mathfrak{E}^2$:

$$\frac{\partial \frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}}}{\partial x} - \frac{\partial \frac{\mathfrak{E}_x}{\mathfrak{E}}}{\partial y} = \frac{1}{x}\cdot\frac{\mathfrak{E}_y}{\mathfrak{E}}$$

Wir wollen nun mit α den Winkel bezeichnen (Fig. 2), den das elektrische Feld $\mathfrak{E}$ mit der Anomalie φ bildet, und

mit $\beta = \varphi - \alpha$ den Winkel zwischen dem elektrischen Feld und der x-Achse, so daß:

(5) $$\mathfrak{E}_x = \mathfrak{E} \cdot \cos\beta \qquad \text{und} \qquad \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E} \cdot \sin\beta$$

Dann finden wir zur Berechnung der Feldrichtung an jeder Stelle die partielle Differentialgleichung:

(6) $$\operatorname{ctg}\beta \cdot \frac{\partial\beta}{\partial x} + \frac{\partial\beta}{\partial y} = \frac{1}{x}$$

Diese Gleichung läßt sich nach dem Verfahren von

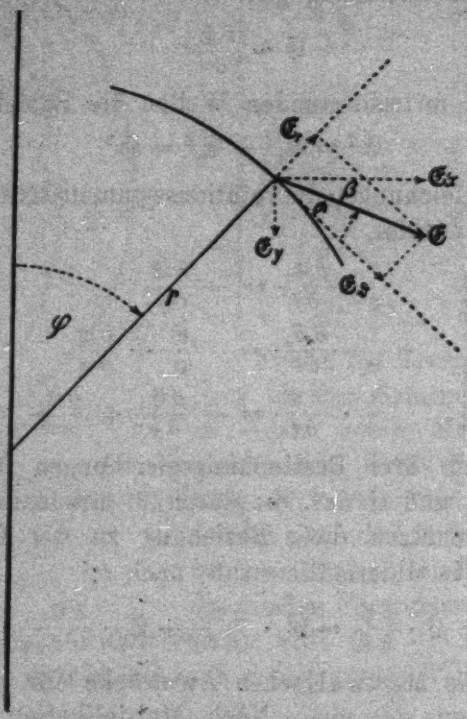


Fig. 2

Lagrange vollständig integrieren. Wir bilden zu dem Zwecke das System simultaner Differentialgleichungen:

$$\operatorname{tg}\beta \cdot dx = dy = x \cdot d\beta$$

Dann ergibt sich aus:

$$\frac{dx}{x} = \operatorname{ctg}\beta \cdot d\beta$$

die partielle Lösung:

$$\int \frac{dx}{x} = \int \operatorname{ctg}\beta \cdot d\beta$$

oder

$$\ln x = \ln \sin \beta + \text{const}$$

mithin

$$x = p \cdot \sin \beta \tag{7'}$$

Setzen wir diesen Ausdruck ein in die Gleichung:

$$dy = x \cdot d\beta$$

so ergibt sich eine zweite partielle Lösung:

$$y = -p \cdot \cos \beta + q \tag{7''}$$

Die Integrationskonstanten p und q hängen von den räumlichen Koordinaten nicht mehr ab; sie sind aber als Zeitfunktionen aufzufassen, die durch die Gleichungen (4) miteinander verknüpft sind; behandeln wir sie als willkürliche Parameter, so bedeuten die Gleichungen (7') und (7'') die vollständige Lösung der partiellen Differentialgleichung (6) in Parameterdarstellung. Bezeichnen wir mit F eine willkürliche Funktion, so können wir die vollständige Lösung auch in der folgenden Form schreiben:

$$x \cdot \operatorname{ctg} \beta + y = F\left(\frac{x}{\sin \beta}\right) \tag{7}$$

Man überzeugt sich leicht, daß sich auf algebraischem Wege aus (7') und (7'') die folgenden einfachen Beziehungen zwischen der Feldrichtung β, den Koordinaten und den Parametern ergeben:

$$\left\{\begin{array}{c} \operatorname{tg} \beta = \dfrac{x}{q-y} \\ x^2 + y^2 = p^2 + 2qy - q^2 \\ \operatorname{ctg} \beta + \operatorname{ctg} \varphi = \dfrac{q}{x} \end{array}\right. \tag{8}$$

Aus (5) findet man:

$$\mathfrak{E}_x = \frac{q-y}{p} \cdot \mathfrak{E} \qquad \text{und} \qquad \mathfrak{E}_y = \frac{x}{p} \cdot \mathfrak{E} \tag{9}$$

Nachdem so für den allgemeinen Fall die Richtung des Feldes an jeder Stelle des Raumes gefunden ist, stellen die Gleichungen (4) vermöge dieser Lösung nur mehr eine Bestimmungsgleichung dar, welche die Feldstärke als Funktion der Koordinaten und der Zeit bestimmt.

Die letzte Gleichung (4) ermöglicht es, die folgende Betrachtung über die Bewegung und die Größe des Feldes an-

zustellen: Als Strahl pflegen wir jede Bahn s zu bezeichnen, die in allen ihren Punkten senkrecht auf der Feldrichtung steht; er ist darum durch die folgenden Beziehungen ausgezeichnet:

$$\sin\beta = -\frac{dx}{ds}; \qquad \cos\beta = \frac{dy}{ds} \tag{10}$$

Diese gestatten, der Reihe nach die folgenden Umformungen der dritten Gleichungen (4) vorzunehmen:

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \sin\beta\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} - \cos\beta\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial y} + \mathfrak{E}\cdot\left(\cos\beta\cdot\frac{\partial\beta}{\partial x} + \sin\beta\cdot\frac{\partial\beta}{\partial y}\right)$$

oder im Hinblick auf (10) und (6):

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x}\cdot\frac{dx}{ds} - \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial y}\cdot\frac{dy}{ds} + \frac{\mathfrak{E}}{x}\cdot\sin\beta$$

$$= -\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial s} - \frac{\mathfrak{E}}{x}\cdot\frac{dx}{ds}$$

Hierfür kann man nach Multiplikation mit x schreiben:

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial(x\cdot\mathfrak{E})}{\partial t} + \frac{\partial(x\cdot\mathfrak{E})}{\partial s} = 0$$

Die simultanen Hilfsgleichungen, die zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung führen, lauten:

$$c\cdot dt = ds = \frac{d(x\cdot\mathfrak{E})}{0}$$

und liefern als vollständige Lösung:

$$x\cdot\mathfrak{E} = f(s - ct) \tag{11}$$

wobei f eine willkürliche Funktion ist.

Diese Gleichung besagt: Bei jedem verlustfreien rotationssymmetrischen Strahlungsvorgang schreitet das elektrische Feld längs der Strahlen mit Lichtgeschwindigkeit fort. Die Feldstärke ist dabei auf jedem Strahl dem Abstand von der Symmetrieachse umgekehrt proportional, d. h. sie steigt, wenn man sich auf dem Strahl der Symmetrieachse nähert und sinkt mit steigender Entfernung.

8. Die Hertzsche Lösung

Die bisherigen Lösungen gelten ganz allgemein für jeden rotationssymmetrischen Ausbreitungsvorgang elektromagnetischer Felder in einem Raume, der außer dem Vakuum nur vollkommene Leiter enthält.

Die Form der Funktion F trägt der räumlichen Anordnung der Leiter in einem besonderen Falle Rechnung, während die Funktion f in ihrer Form die Amplitude und den zeitlichen Verlauf des die Strahlung hervorrufenden Vorgangs zum Ausdruck bringt.

Der von Hertz beschriebene Fall der Strahlung im ungestörten freien Raume ist als besonderer Fall in den hier beschriebenen Lösungen enthalten. Betrachten wir die Parameterdarstellung (8), so überzeugt man sich leicht, daß der Fall $q = 0$, $p = r$ den Fall der Hertzschen Lösung bedeutet, in dem die elektrische Kraft überall auf dem Leitstrahl senkrecht steht. In Gleichung (11) geht die Bahn s des Strahls in den geraden Leitstrahl über, und das Produkt $x \cdot \mathfrak{E}$ bringt zum Ausdruck, das auf jedem Strahl die Feldstärke mit der ersten Potenz der Entfernung abnimmt.

4. Die leitende Kugel

Zur Beschreibung des Falles, in dem eine leitende Kugel vorhanden ist, müssen wir eine andere Festsetzung über die Funktion F treffen, bzw. über die Parameter p und q in den Gleichungen (8). Diese Festsetzung muß zum Ausdruck bringen, daß auf der Kugeloberfläche die Richtung der elektrischen Kraft allenthalben mit der Richtung des Kugelradius übereinstimmt. In Fig. 3 ist für eine Ebene $\vartheta = \text{const}$ der Querschnitt durch die Kugel gezeichnet, wobei der Koordinatenanfang wieder in der Strahlungsquelle liegt und die Kugel vom Radius R durch ihn hindurchgeht.

Man überzeugt sich durch eine einfache geometrische Betrachtung, daß die Forderung, das elektrische Feld solle senkrecht auf der Kugeloberfläche stehen, durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt wird:

(12) Für: $x^2 + y^2 + 2Ry = 0$ ist: $\operatorname{tg}\beta = \dfrac{R+y}{x}$

Diese beiden Gleichungen bilden in Verbindung mit den beiden ersten Gleichungen (8):

$$x^2 + y^2 = p^2 + 2qy - q^2 \qquad \text{und} \qquad \operatorname{tg}\beta = \frac{x}{q-y}$$

vier Beziehungen zwischen x, y, β, p und q, mithin nach Elimination von x, y und β eine Gleichung zwischen den Para-

metern p und q; und diese Gleichung charakterisiert dann den vorliegenden Spezialfall einer rotationssymmetrischen Strahlung bei Anwesenheit einer leitenden Kugel.

Setzen wir die beiden Ausdrücke für $\operatorname{tg}\beta$ gleich, so bleiben drei Gleichungen bestehen, aus denen wir $x^2 + y^2$ leicht eliminieren können:

$$[-(x^2+y^2)=]\,2Ry = q^2 - 2qy - p^2 = Ry - Rq - y\cdot q$$

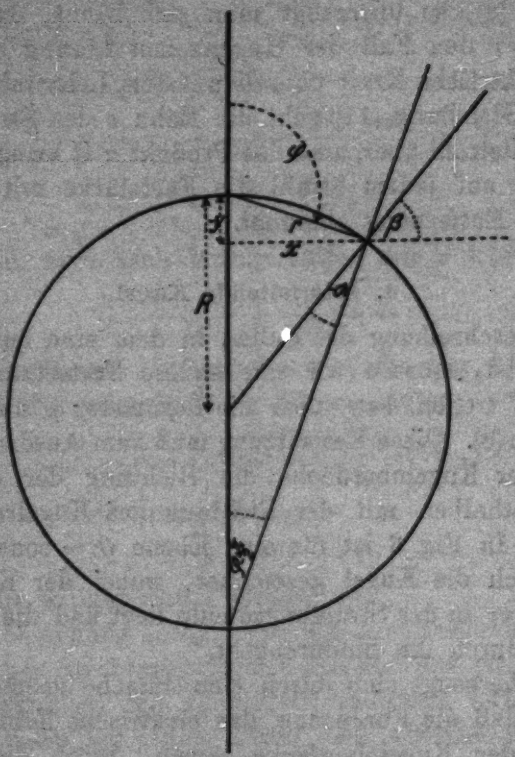


Fig. 3

Aus den beiden übrigbleibenden Gleichungen ergibt sich schließlich nach Elimination von y die gesuchte Beziehung zwischen p und q:

$$[yR + yq =] - Rq = \frac{q^2 - p^2}{2}$$

oder

$$q^2 + 2q\cdot R = p^2 \tag{13}$$

In diese Gleichung haben wir für p und q ihre Werte (7′) und (7″) einzusetzen, um in expliziter Form die Abhängigkeit der Feldrichtung (β) vom Ort (x, y) zu erhalten. Wir wollen erst q einsetzen:

$$y^2 + 2py \cdot \cos\beta + p^2 \cdot \cos^2\beta + 2R(y + p \cdot \cos\beta) = p^2$$

oder

$$2p \cdot (y + R) \cdot \cos\beta = p^2 \sin^2\beta - y^2 - 2Ry$$

und dann p:

$$2x \cdot (y + R) \cdot \operatorname{ctg}\beta = x^2 - y^2 - 2Ry \tag{14}$$

Die geometrische Interpretation dieser Gleichung bietet in erster Linie Interesse durch die Möglichkeit, die Feldlinien und ihre orthogonalen Trajektorien, die Strahlen, zu berechnen.

Das Kennzeichen der *Feldlinien* besteht darin, daß in allen ihren Punkten ihre Tangente in die Richtung des Feldes fällt, daß also die Gleichung besteht:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{dy}{dx}$$

Führen wir diese Beziehung in (14) ein, so ergibt sich die folgende Differentialgleichung der Feldlinienschar:

$$2x \cdot (y + R) \cdot dx + (y^2 + 2Ry - x^2) \cdot dy = 0$$

Diese Gleichung wird durch den integrierenden Faktor $\frac{1}{(y+R)^2}$ zu einer exakten Differentialgleichung:

$$\frac{2x \cdot dx}{y + R} = \left(1 - \frac{x^2 + R^2}{(y + R)^2}\right) \cdot dy$$

die man durch Integration lösen kann. Das Integral lautet:

$$\frac{x^2 + y^2 + Ry + R^2}{y + R} = \text{const} = 2a + R$$

oder

$$x^2 + (y - a)^2 = (R + a)^2 - R^2 \tag{15}$$

Es stellt eine Schar von Kreisen dar, deren Mittelpunkte in der Symmetrieachse liegen, und die senkrecht auf der Kugel stehen. Der Parameter a ist so gewählt, daß er den Abstand der Kreismittelpunkte von der Kugeloberfläche darstellt, wie es die Fig. 4 zur Anschauung bringen soll.

Zur Berechnung der *Strahlen* treffen wir in der Gleichung (14) die Festsetzung:

$$\operatorname{tg}\beta = -\frac{dx}{dy}$$

Dann lautet die Differentialgleichung der Strahlenschar:

$$(x^2 - 2Ry - y^2)\cdot dx + 2x\cdot(y+R)\cdot dy = 0$$

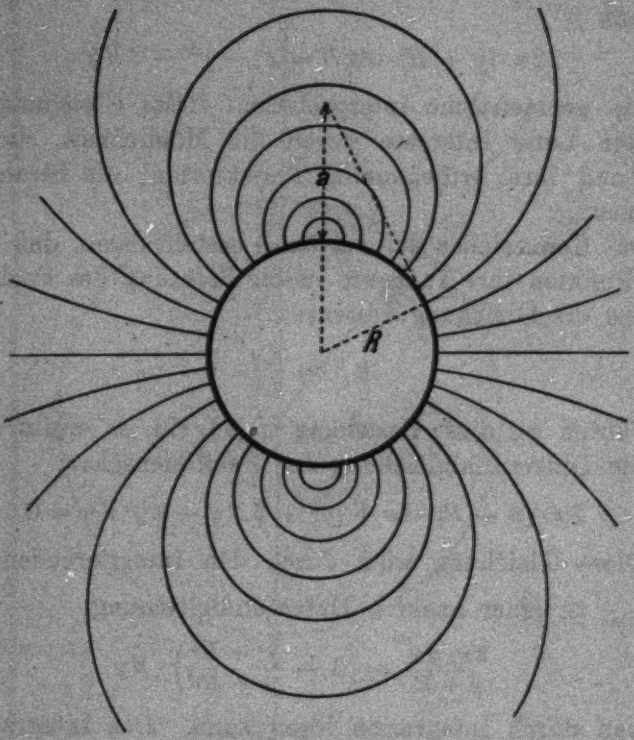


Fig. 4. Feldlinien

Auch diese Gleichung besitzt einen integrierenden Faktor; er lautet $1/x^2$ und ergibt die exakte Differentialgleichung:

$$\left(1 - \frac{y}{x^2}\cdot(y+2R)\right)\cdot dx + 2\cdot\frac{y+R}{x}\cdot dy = 0$$

Ihr Integral ist:

$$x + \frac{y}{x}\cdot(y+2R) = \text{const} = 2b$$

oder

$$x^2 - 2bx + y^2 + 2Ry = 0 \tag{16}$$

Es stellt die einfach unendliche Mannigfaltigkeit aller Kreise dar, die durch den Koordinatenursprung und seinen Gegenpol auf der leitenden Kugel hindurchgehen, wie es die Fig. 5 zur Anschauung bringen soll.

Die Anwendung dieser Ergebnisse auf die Verhältnisse, die bei der Ausbreitung elektrischer Wellen an der Erdkugel

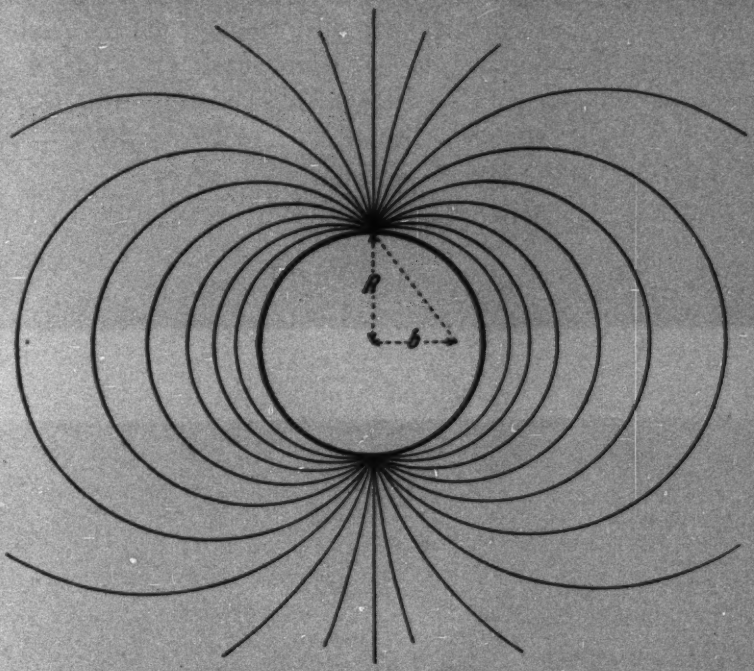


Fig. 5. Strahlen

vorliegen, liegt auf der Hand; doch sei noch im besonderen darauf hingewiesen, daß für den Fall eines unendlich großen Kugelradius R — wie nach Abraham zu erwarten — die Gleichung (14) für beliebige Werte von x und y nur erfüllbar ist, wenn $a = 0$ ist, d. h. die Feldlinien sind dann Kreise mit dem Sender als Mittelpunkt.

Gleichung (16) und Fig. 5 lassen erkennen, daß in diesem Falle die Strahlen in gerade Linien ausarten, die durch den Sender gehen.

5. Ergebnisse

In jedem verlustfreien rotationssymmetrischen Strahlungsfeld läßt sich auf algebraischem Wege (Gleichung 7) die Richtung des Feldes an jeder Stelle des Raumes berechnen.

Das elektrische Feld schreitet längs der Strahlen mit Lichtgeschwindigkeit fort.

Die Feldstärke ist auf jedem Strahl dem Abstand von der Symmetrieachse umgekehrt proportional.

Ist eine große leitende Kugel vorhanden, in deren Oberfläche die Strahlungsquelle liegt, so verlaufen die Strahlen in Kreisgestalt vom Sender als Pol zum Gegenpol.

Die Feldlinien sind in diesem Falle Kreise, deren Mittelpunkte in der Symmetrieachse liegen, und die senkrecht auf der Kugeloberfläche stehen.

Berlin-Steglitz, Mai 1926.

(Eingegangen 25. Mai 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 4

Fig. 3

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

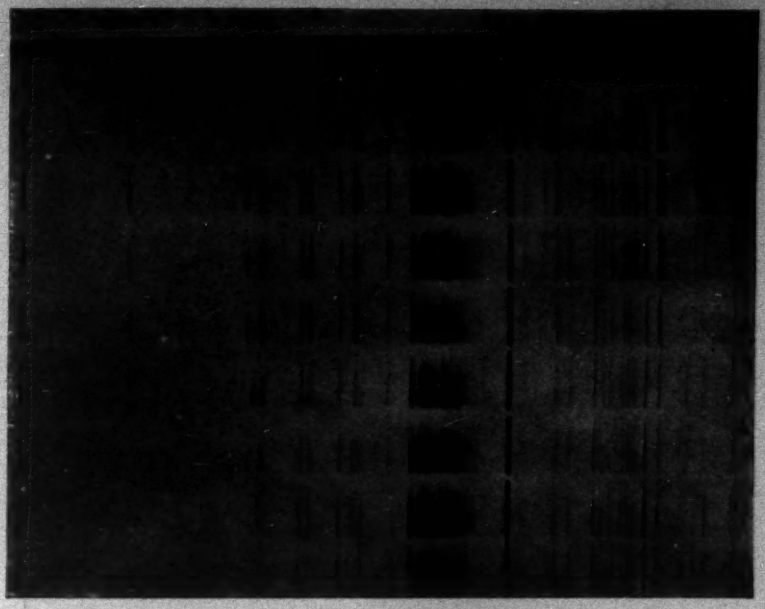
Fig. 5

× Spektrograph
× × Zerstäubungsgefäß
× × × Stufenblende
○ Hitzdrahtmanometer
○ ○ Argonbombe

Fig. 9

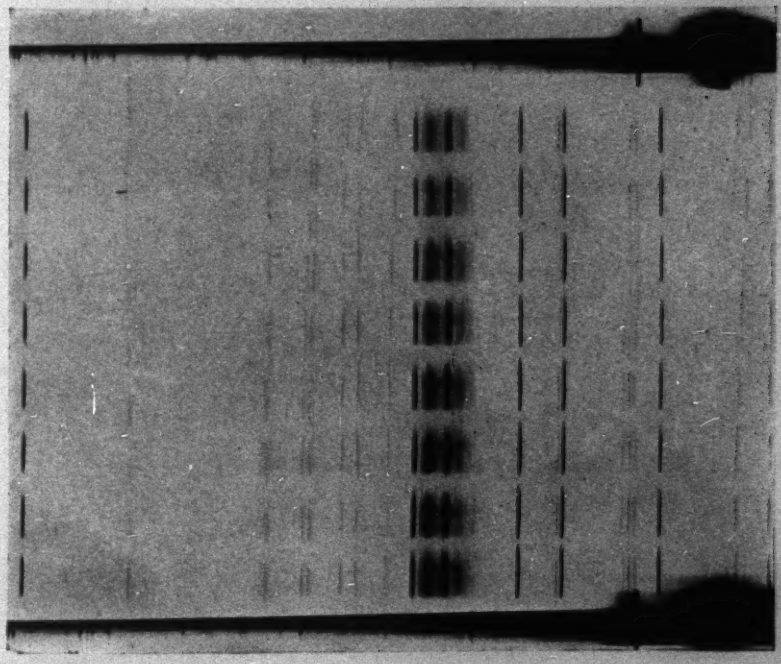
A. v. Hippel

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



Betriebsbedg. 1500 Volt, 50 Milliamp.

Fig. 11. Cadmiumzerstäubung



Betriebsbedg. 1500 Volt, 50 Milliamp.

Fig. 15. Silberzerstäubung

A. v. Hippel

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

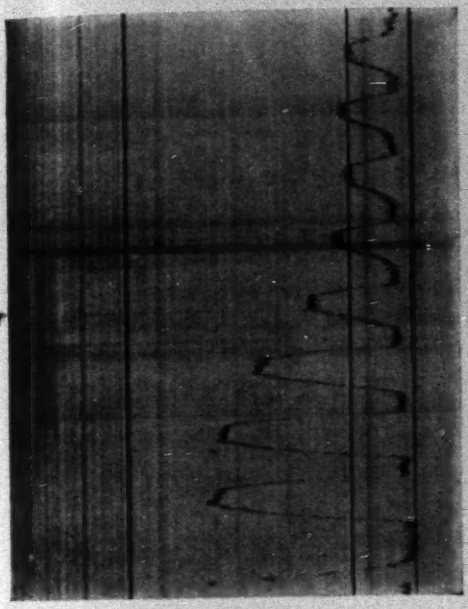


Fig. 12b. Hg-Linie 2537

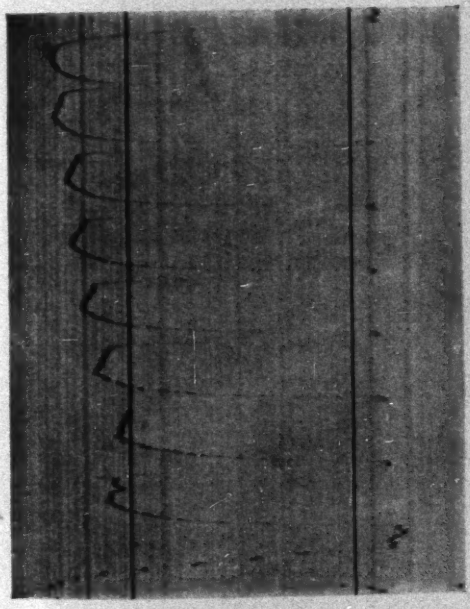


Fig. 12a. Cd-Linie 3261

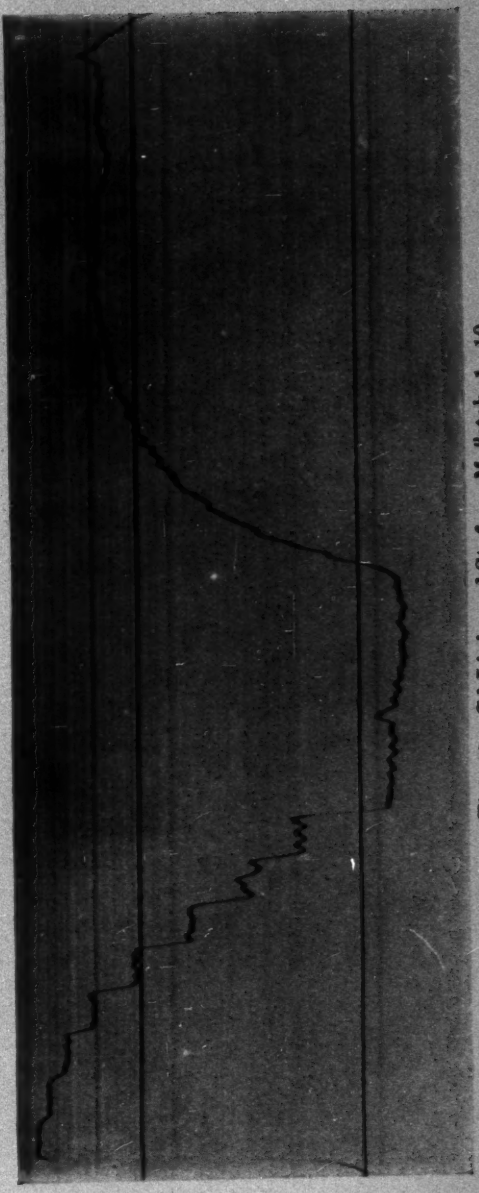


Fig. 13. Cd-Linie und Stufen, Maßstab 1 : 10

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

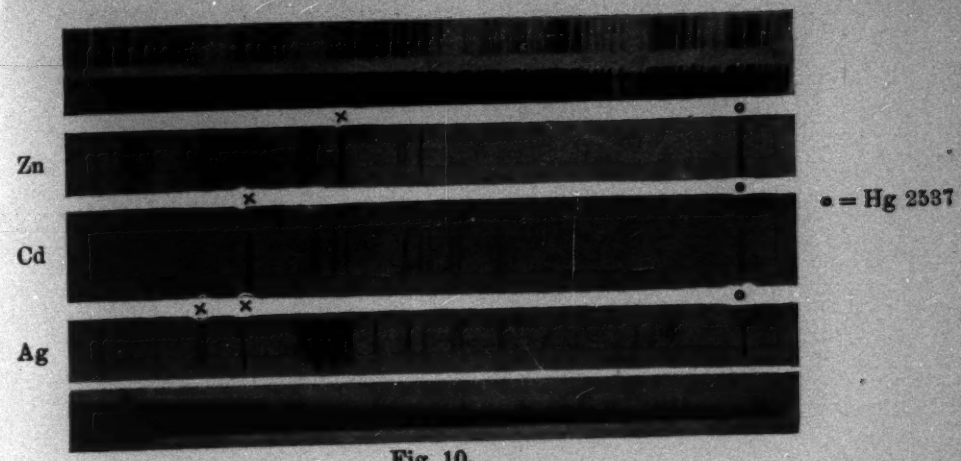


Fig. 10.

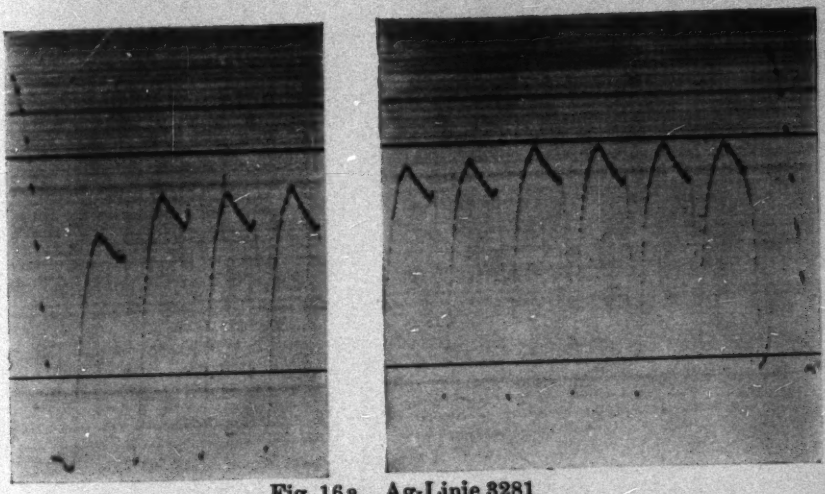


Fig. 16a. Ag-Linie 3281

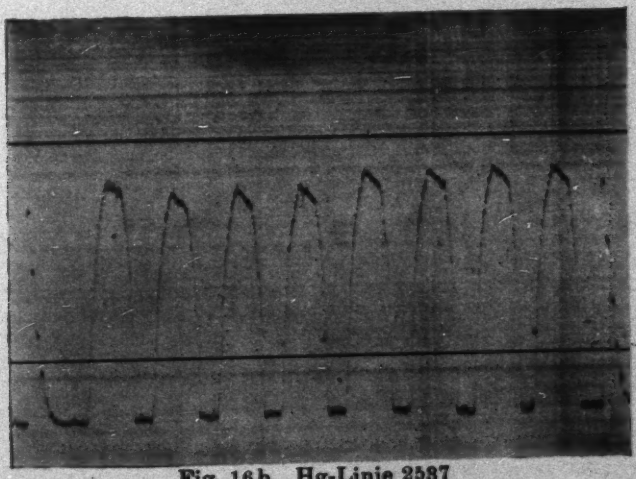


Fig. 16b. Hg-Linie 2537

A. v. Hippel

1926 № 16

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 80

1. *Über die Phosphoreszenzerregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen;*

von Robert Stadler

(Aus dem Radiolog. Institut der Univ. Heidelberg [1])

Durch Kathodenstrahlen erregte Phosphoreszenz war Gegenstand vieler Untersuchungen; doch konnten dieselben zu quantitativem Erfassen und tieferem Eindringen in die Vorgänge während der Bestrahlung nicht dienen, da sie meist an nicht wohldefinierten Stoffen vorgenommen wurden, wobei dann das Wesentlichste übersehen wurde. Anders war dies in den Arbeiten Hrn. Lenards über die reinen Erdalkaliphosphore, wo von Anfang an neben Licht auch Kathodenstrahlen zur Erregung verwendet wurden. Doch wurde die Phosphoreszenzerregung durch Licht in sehr viel weiterem Umfange untersucht, so daß dieses Gebiet in vielen Einzelheiten quantitativ erforscht ist, während über die Erregung durch Kathodenstrahlen verhältnismäßig wenig bekannt ist.[2])

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist eine nähere Untersuchung der Phosphoreszenzerregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen. Sie befaßt sich zunächst mit der spektralen Zusammensetzung der Emission der Phosphore unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen. Danach wird die Erregung durch Kathodenstrahlen quantitativ verfolgt, und es werden die Vorgänge während der Bestrahlung näher untersucht. Dies führte zum Verständnis des schon seit 1910 bekannten, aber noch nicht erklärten Ultraviolett- (u-) Prozesses der Phosphore.

1) Gekürzte Dissertation, der Heidelberger Nat.-Math. Fakultät vorgelegt am 27. Oktober 1925.

2) Am meisten vorbereitet war die gegenwärtige Untersuchung durch die Beobachtungen „über Lichtsummen" bei Erregung mit Kathodenstrahlen; P. Lenard, Heidelb., Verlag Winter, S. 25ff. 1912.

I. Vergleich der Emission von Phosphoren bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen. Besonderes Verhalten der Kältebanden

1. Apparat

Zur Erzeugung der Kathodenstrahlen diente eine Glühkathodenröhre[1]) mit Al-Fenster, die durch eine Diffusionspumpe mit vorgeschalteter rotierender Gaedepumpe evakuiert wurde. Strom und Spannung lieferte ein mit unterbrochenem Gleichstrom betriebener Induktor. Die Unterbrechung besorgte ein rotierender mechanischer Unterbrecher. Die Spannung wurde mit Hilfe einer an die Röhre angeschlossenen geeichten Funkenstrecke kontrolliert. Sie betrug meist 35000 Volt.

Der Phosphor befand sich auf einer verstellbaren Unterlage in $^1/_2$—1 cm Abstand vom Al-Fenster so, daß er in horizontaler Richtung beobachtet und vergleichsweise auch mit dem Lichte einer Eisenbogen- oder Hg-Lampe erregt werden konnte.

2. Beobachtung und Vergleich der Emission der Phosphore bei Erregung mit Kathodenstrahlen und mit Licht[2])

Die Gesamtfarbe des Leuchtens der Phosphore während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ist fast durchweg mehr oder weniger stark verschieden von der bei der Erregung mit nicht zu kurzwelligem Licht zu beobachtenden. Es rührt dies davon her, daß Kathodenstrahlen, wie schon längst bekannt ist[3]), und im einzelnen aus dem folgenden sich ergibt, die Banden in anderen relativen Intensitäten erregen. Nach der Erregung mit Kathodenstrahlen ändert sich die Intensität des Leuchtens nicht so plötzlich wie nach Erregung mit relativ langwelligem Licht, sondern zwischen das äußerst schnelle Abklingen des *m*-Prozesses und das langsame des *d*-Prozesses schiebt sich noch ein Abklingungsvorgang von unter Umständen sehr gut merkbarer Dauer ein, wie er auch bei Erregung mit sehr kurzwelligem Licht beobachtet wird. Dieser Prozeß wurde von Hrn. Lenard bei seiner Auffindung *u*-Prozeß genannt.[4]) Auf

1) O. Eisenhut, Heidelb. Diss. 1921.

2) Dazu standen hauptsächlich Präparate aus einer Arbeit Hrn. Lenards zur Verfügung (P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. 1904).

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 476. 1904.

4) P. Lenard, Heidelb. Akad. A 8. 1909; Ann. d. Phys. 31. S. 646. 1910.

die Gleichheit und das Wesen des kurzdauernden Leuchtens bei Erregung mit Kathodenstrahlen und mit kurzwelligem Licht wird weiter unten näher eingegangen. Kurze Zeit nach der Erregung ist das *d*-Leuchten allein noch übrig.

Die Beobachtung der spektralen Verteilung der Emission der Phosphore bei Erregung mit Kathodenstrahlen ergab keine neuen Banden. Die Lage der Banden ist dieselbe wie bei Erregung mit Licht.

Die Tab. 1 zeigt die gute Übereinstimmung der Lage der Bandenmaxima bei beiden Erregungsarten. Es wurde dabei bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet. Der Vergleich der Emission der Phosphore bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen wurde auch bei verschiedenen Temperaturen für eine Reihe von Phosphoren durchgeführt.[1]) Zur

Tabelle 1

Vergleich der Lage der Bandenmaxima bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen

Bande	Licht (Lenard)	Kathod. Strahlen
	CaCu	
γ	620 $\mu\mu$	617 $\mu\mu$
α	515 „	518 „
β	425 „	424 „
	CaPb	
γ	600 $\mu\mu$	600 $\mu\mu$
α	540 „	532 „
β	420 „	422 „
	CaMn	
α	600 $\mu\mu$	600 $\mu\mu$
β	530 „	525 „
γ	480 „	480 „
	CaNi	
α	640 $\mu\mu$	635 $\mu\mu$
β	570 „	575 „
γ_1	520 „	505 „
γ_2	425 „	420 „
	CaBi	
γ	600 $\mu\mu$	598 $\mu\mu$
β	520 „	515 „
α	445 „	440 „

1) Zum Vergleich mit der Erregung durch Licht dienten die ausführlichen Angaben von P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. 1904.

Untersuchung des Leuchtens bei höherer Temperatur befand sich der Phosphor auf einem Heizblech, das durch Schmelzen von Stoffen mit bekanntem Schmelzpunkte geeicht war. Für die Beobachtung bei tiefer Temperatur befand sich der Phosphor auf einem Al-Block, der in einer Glasröhre stand, die an die Kathodenstrahlröhre angekittet war. Von unten war die Glasröhre mit geeigneten Kühlmitteln — feste Kohlensäure und Alkohol, flüssige Luft — in Berührung gebracht. Durch die Glasröhre hindurch konnte der Phosphor beobachtet werden.

8. Zusammenfassung und Vergleich der Emission der Phosphore bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen

Die Beobachtungen der Emission von Phosphoren bei der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bestätigen im wesentlichen die von den Herren Lenard und Klatt zusammengefaßten Angaben[1]), die wir hier unter 1—4 aufzählen, zeigen aber außerdem die unter 5 zu behandelnde neue Besonderheit dieser Erregungsart.

1. Der Einfluß des Zusatzes auf die Gesamtfarbe des Nachleuchtens ist bei Licht und bei Kathodenstrahlen derselbe.

2. Kathodenstrahlen genügender Intensität lassen alle Banden, die der Phosphor überhaupt zu emittieren fähig ist, während der Erregung erscheinen.[2]) Neue Banden treten nicht auf. Die relativen Intensitäten der Banden sind andere als bei Erregung mit Licht, daher auch der oft andere Farbton bei Erregung mit Kathodenstrahlen. Doch ragt die Bande, die durch die Herstellungsweise für die Erregung mit Licht besonders ausgebildet ist, auch bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen unter den anderen Banden hervor.

3. Die Lage der Banden ist bei beiden Erregungsarten dieselbe.

4. Das Temperaturverhalten der Dauer- und Hitzebanden ist ebenfalls das gleiche.

5. Als neu wurde Aufspeicherung von Kältebanden durch Kathodenstrahlen bei gewöhnlicher Temperatur gefunden,

---

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 476. 1904.

2) Dies ist nicht von Einfluß auf das Endergebnis der Arbeit der Hrn. Lenard und W. Hausser (Heidelb. Akad. A 12. 1912), da das Leuchten selbst spurenweise vorhandener *d*-Zentren durch Kathodenstrahlen leicht zu merklicher Intensität gebracht werden kann infolge des *u*-Prozesses (siehe später).

z. B. CaBiγ, CaNiβ, CaMnβ, BaCuα, wobei unter Kältebande eine solche verstanden ist, deren oberer m-Zustand unter oder bei Zimmertemperatur erreicht ist. Es liegt hier der eigenartige Fall vor, daß Zentren, bei welchen die infolge der thermischen Bewegung vorhandene Nähewirkung ein auch nur sehr kurzes Festhalten des durch lichtelektrischen Effekt entwichenen Elektrons unmöglich macht, bei Erregung mit Kathodenstrahlen noch aufspeichern können.

Da bei den genannten Kältebanden, wenn der Phosphor bei Zimmertemperatur mit Kathodenstrahlen bestrahlt wird, das sichtbare Nachleuchten schnell verschwindet, Aufspeicherung aber sehr gut stattgefunden hat, so befinden sie sich für Kathodenstrahlenerregung in einem Zustande, der dem unteren m-Zustand für Licht entspricht. Bei tiefer Temperatur zeigen diese Banden gleiches Verhalten für Licht und für Kathodenstrahlen.

Im Anschluß an die gefundene Aufspeicherung von Kältebanden durch Kathodenstrahlen bei gewöhnlicher Temperatur wurde, um näheren Aufschluß zu bekommen über das Wesentliche bei dieser Erscheinung, danach gesucht, ob sie sich nicht auch bei Bestrahlung mit Licht von geeigneter Wellenlänge zeige.

Bei der Erregung mit Licht der Wellenlänge λ verläßt das Elektron das Metallatom mit einer dem Lichtquant proportionalen Geschwindigkeit, abgesehen von Abtrennungsarbeit. Bei der bekannten Lage der Erregungsverteilungen im Spektrum beträgt diese gewöhnlich nur einige Volt. Da bei Erregung mit Kathodenstrahlen von ein Drittel Lichtgeschwindigkeit wesentlich größere Geschwindigkeiten der ausgelösten Elektronen auftreten können, bis über 16 Volt[1]), wurde vermutet, daß dadurch die Aufspeicherung der Kältebanden durch Kathodenstrahlen ermöglicht werde. Wollte man also die gleiche Erscheinung bei Lichterregung beobachten, so war es naheliegend, sehr kurze Wellen zu verwenden. Dazu diente Zn- und Al-Funkenlicht von großer Intensität. Der Phosphor befand sich in nächster Nähe des kräftigen Funkens, in einer Entfernung von 5—8 mm. In der Tat zeigten auch bei dieser Erregung die Kältebanden Aufspeicherung bei gewöhnlicher Temperatur. Zur guten Er-

1) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg. 1925. Neuherausgabe.

regung hauptsächlich von CaBiγ waren im Vergleich zu der von CaBiα große Zeiten erforderlich, wahrscheinlich wohl, weil die Aufspeicherung bewirkenden Wellenlängen selbst von der Luftschicht von nur 5 mm Dicke zwischen Funken und Phosphor schon stark absorbiert wurden. Durch diese Versuche und diejenigen mit Kathodenstrahlen scheint es wohl erwiesen, daß eine große Geschwindigkeit des entweichenden Elektrons wesentlich für die Aufspeicherung der Kältebanden bei Zimmertemperatur ist.

Dieselbe Aufspeicherungserscheinung fand Hr. Rupp[1]) bei Anwendung der größeren Lichtquantenenergien der Hochfrequenzstrahlen zur Erregung der Phosphore. Es wurde dabei gezeigt, daß die Phosphoreszenzerregung durch diese Strahlen über den Weg der lichtelektrisch ausgelösten Kathodenstrahlen hoher Geschwindigkeit vor sich geht. Diese Elektronen können ersichtlich auch ihrerseits schnelle Elektronen auslösen, so daß auch aus diesen Versuchen die hohe Anfangsgeschwindigkeit des vom Metallatom entweichenden Elektrons notwendig erscheint zur beschriebenen Aufspeicherung von Kältebanden.

Zugleich ist zu schließen, daß der Aufspeicherungsvorgang der Kältebanden bei Erregung mit Kathodenstrahlen und mit Lichtwellen von großem $h\nu$-Wert ein etwas anderer sein muß als bei Licht von einem relativ langwelligen d-Maximum. Die Aufspeicherung des Elektrons könnte in den erstgenannten Fällen vielleicht an einer weiter vom Metallatom entfernten Stelle und daher etwa mit größerer Bindungsfestigkeit erfolgen; jedenfalls ist das Elektron der Abtrennung durch die Wärmebewegung weniger zugänglich.

Die Tatsache der möglichen Aufspeicherung von Banden im oberen m-Zustand beweist, daß die Zentren einer Bande in diesem Zustande nicht immer zerfallen sind, was z. B. für CaBiγ bei 18° C auch nach chemischer Erfahrung schwer einzusehen wäre. Sie haben nur ihre Aufspeicherungsfähigkeit für relativ langwelliges Licht verloren.

Das Momentanleuchten bei Erregung mit Kathodenstrahlen zeigt dasselbe Verhalten wie bei Erregung mit Licht; es bleibt von tiefsten bis zu denjenigen hohen Temperaturen bestehen, bei welchen alle Phosphoreszenzfähigkeit verschwindet

---

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 75. S. 369. 1924.

(obere Grenztemperatur, bei den Sulfidphosphoren meist nahe der Rotglut). Es ist anzunehmen, daß die letzten *m*-Zentren aller Banden eines Präparates bei nahe derselben Temperatur zerfallen.

II. Quantitative Untersuchung der Phosphoreszenzerregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen. Näheres über die Vorgänge während der Bestrahlung

Schon frühe hatte sich gezeigt, daß Licht neben Erregung des Leuchtens der Phosphore auch Auslöschung schon vorhandenen Phosphoreszenzlichtes bewirken kann.

Das Endresultat dabei ist der völlig unerregte Zustand des Phosphors, wie er auch durch Hitzeaustreiben erreicht wird.

Es war naheliegend, zu untersuchen, ob auch den Kathodenstrahlen neben Erregung Auslöschung des Phosphorlichtes zukommt. Beachtet man, daß selbst Licht einer *d*-Erregungsstelle keine maximale, also keine auslöschungsfreie Erregung ergibt, so war es unwahrscheinlich, daß Kathodenstrahlen mit so vielen Nebenerscheinungen auslöschungsfrei erregen sollten.

Das Maß für den Grad der Erregung der *d*-Zentren bildet deren Lichtsumme, die bei geeigneter Einheit die unter Lichtemission zurückkehrenden Elektronen direkt zählt. Die Prüfung der Frage der auslöschungsfreien Erregung der Phosphore durch Kathodenstrahlen konnte am einfachsten geschehen durch Messung der vollen Kathodenstrahllichtsumme L_k und deren Vergleich mit der vollen Lichtsumme L_l bei Erregung mit Licht, deren Verhältnis zur maximalen Lichtsumme L_d anderweitig bekannt ist.

1. Herstellung der Phosphorschicht, Erregung und Messung der Lichtsumme

Als Unterlage für die Schichten wurde zuerst Deckglas, später meist Glimmer verwendet. Die Herstellung der dünnen Phosphorschichten geschah nach einem von Hrn. Rupp angegebenen Verfahren.[1]) Damit konnten leicht lochfreie und sehr homogene Schichten erhalten werden. Die Korndurchmesser lagen zwischen $^1/_{1000}$ bis $^5/_{1000}$ mm.[2])

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. 1923.

2) Nach Messungen von P. Lenard („Lichtsummen", Heidelb. Akad. 1912. S. 35) werden 0,005 mm durch Kathodenstrahlen von ein Drittel Lichtgeschwindigkeit noch voll durcherregt.

Die Unterlage mit der Schicht, deren Größe höchstens 1 cm² betrug, wurde an den Rändern von 2 Federn leicht auf das Heizblech angedrückt. Die Phosphorschicht befand sich in etwa 1 cm Abstand vom Fenster und war gegen die Horizontale um 45° geneigt. Die Kathodenstrahlröhre stand vertikal.

Die Erregung durch Licht erfolgte mit Hilfe einer Hg-Lampe, deren Strahlen auf die Phosphorfläche durch Quarz- oder Glaslinsen gleichmäßig gesammelt wurden, nachdem sie zweckmäßige Farbfilter durchsetzt hatten.

Die Messung der Lichtsumme geschah nach der lichtelektrischen Methode. Mittels eines in horizontaler Ebene drehbaren Armes, an dem das Heizblech befestigt war, konnte der Phosphor vor das Al-Fenster oder vor die lichtelektrische Zelle gebracht werden. Das Phosphorlicht wurde durch einen verschiebbaren Spiegel in die Zelle reflektiert. Alle Lagen der beweglichen Teile waren durch Anschläge festgelegt. Ein Kurbelwiderstand im Stromkreise des Heizbleches, der nach dem Schlage eines Metronoms ausgeschaltet wurde, ermöglichte die Austreibung der Lichtsumme in jederzeit wiederholbarer Weise. Die Zeit zur Lichtsummenmessung betrug gewöhnlich 1 Minute. Verwendet wurde hauptsächlich CaSBi mit der blauen α-Bande, weil die Wellenlänge des Maximums dieser Bande im Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilung der *K*-Zelle liegt, und weil diese Bande relativ die größte Lichtsumme hat.

Die Intensität der benutzten Kathodenstrahlen war gering, worauf noch später einzugehen sein wird.

Zum einwandfreien Vergleich der Lichtsummenerregung durch Licht und durch Kathodenstrahlen mußte zuerst die für Kathodenstrahlen voll durchstrahlbare Schichtdicke bestimmt werden. Besondere Messungen zeigten, daß die Lichtsummen L_k der wie angegeben hergestellten Schichten bis zu einem Schichtgewicht von 7 mg/cm² noch dem Schichtgewicht proportional ausfielen und daß der Höchstwert der Lichtsumme bei diesen dünnen Schichten schon nach 3 Minuten langer Bestrahlung erreicht ist.

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen betrug bei dieser Messung rund 33000 Volt. Die Al-Grenzdicke dafür beträgt etwa 0,02 mm. Eine Al-Schicht von dieser Dicke wiegt 5,4 mg/cm². Die Kathodenstrahlen dringen also scheinbar

über die massenproportionale Grenzdicke ein, was wohl durch die körnige Struktur der Phosphorschicht und durch die Selbsterregung, die später nachgewiesen wird, zu erklären ist.[1])

2. Vergleich der durch Licht- und Kathodenstrahlen erregten vollen Lichtsummen

Die vollen Kathodenstrahllichtsummen L_k wurden in der schon angegebenen Weise bestimmt. Bei der Messung von L_l wurde genau so verfahren, nur trat an die Stelle der Kathodenstrahlen die blaue Hg-Linie, die im Erregungsmaximum d_l von CaSBiα liegt. Gemessen wurde stets 10 Sekunden nach Schluß der Erregung. Das Gewicht der Schicht wurde meist kleiner als 5 mg/cm^2 genommen, so daß volle Durchstrahlung gewährleistet war.

Außerdem war dadurch der Einfluß der Selbsterregung möglichst herabgedrückt. Die Spannung wurde gut konstant auf 35000 Volt gehalten.

Um die Messungen der Lichtsummen L_k und L_l für verschiedene CaSBiα vergleichen zu können, wurde immer L_k/L_l gebildet, welches Verhältnis, gemessen an dünner Schicht, eine Präparatkonstante ist.

Der Wert des Verhältnisses L_k/L_l wurde für eine große Reihe von Phosphoren bestimmt. Er schwankte von 0,75 bis über 3,0. Kathodenstrahlen erregten also bald eine kleinere, bald eine größere Lichtsumme als Licht von geeignetster Wellenlänge.

3. Versuche über Mitwirkung des bei der Kathodenbestrahlung auftretenden Lichtes

Die nun folgende Untersuchung des gefundenen unerklärlichen Verhaltens von L_k/L_l beschäftigt sich zunächst mit der Frage der Verkleinerung der Lichtsumme L_k durch Nebeneinflüsse. Da die Trennung der Lichtwirkung von der eigentlichen Kathodenstrahlwirkung sehr wesentlich war, wurden eingehende Versuche in dieser Richtung unternommen.

---

1) Auch bei den Messungen von P. Lenard (a. a. O.) hatte sich die Eindringtiefe der Kathodenstrahlenerregung über Grenzdicke ergeben.

a) Einfluß der Unterlage

Fluoreszenzlicht des Deckglases, hervorgerufen durch das Auftreffen der Kathodenstrahlen, konnte durch Tilgung die Lichtsumme L_k vermindern gegenüber L_λ. Daher wurden dünne Schichten desselben Phosphors auf verschiedene Unterlagen aufgetragen und L_k/L_λ bestimmt. Das Ergebnis ist in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

L_k/L_λ bei verschiedenen Unterlagen
CaSBiα 1,0-n

Unterlage	Glas	Glimmer	Cu-Blech	Ni-Blech
L_k/L_λ	0,84	0,83	0,83	0,85

Man sieht die vollständige Einflußlosigkeit der Fluoreszenz der Glasunterlage der Phosphorschicht.

b) Selbsterregung der α-Bande

Selbsterregung ist möglich bei CaSBiα, da Erregungsverteilung und Bande ineinander greifen.[1]) Die Selbsterregung durch das von Kathodenstrahlen erregte Eigenlicht wurde quantitativ folgendermaßen nachgewiesen. Zuerst wurde die volle Lichtsumme L_k einer dünnen Schicht CaSBiα gemessen. Sie betrug 204 Skalenteile. Nach dem Austreiben der Lichtsumme wurde der Phosphor mit einem Glimmerblatt bedeckt, das Kathodenstrahlen nicht hindurchließ. Auf dem Glimmer befand sich eine dünne Schicht des gleichen Präparates, die für Licht noch durchlässig war. Jetzt wurde mit Kathodenstrahlen 12 Minuten lang bestrahlt, dann der Glimmer weggenommen, und der Phosphor auf dem Heizblech ausgetrieben. Dabei ergab sich eine durch das Eigenlicht erregte Lichtsumme von 42 Skalenteilen, gleich 20 vom Hundert der durch Kathodenstrahlen erregten. Die Selbsterregung durch das intensive, während der Kathodenbestrahlung erregte Eigenlicht ist also ganz beträchtlich.

Auch das Leuchten der Luft am Al-Fenster wirkt erregend. Bei dem Versuch war der Phosphor wieder mit Glimmer bedeckt, nur war die Phosphorschicht auf dem Glimmer weggelassen worden.

1) Über einen derartigen Versuch Hrn. Lenards mit Nachweis geringer Selbsterregung vgl. P. Lenard u. W. Hausser, a. a. O.

c) Ultraviolette Banden

Zur Kenntnis der U.V.-Emission, die wegen der dort ansteigenden Tilgung für die Auslöschung von Kathodenstrahllichtsumme in Betracht kommen konnte, wurden die Spektren einiger benutzten Phosphore photographiert. Alle CaSBi zeigten die ν-Bande[1]), $\lambda_{max} = 380\ \mu\mu$, sonst aber keine merkliche Emission im U.V. Nur bei einem oxydhaltigen CaSBi wurde eine bis zu $280\ \mu\mu$ gehende kontinuierliche Emission gefunden.

Die somit nachgewiesene ultraviolette Bande hatte aber doch keinen merklichen Anteil an den Lichtsummen. Dies zeigte sich daraus, daß L_k/L_1 sich nicht änderte, wenn mit und ohne Blauglas, das die Wellenlänge dieser Bande nicht hindurchließ, gemessen wurde. Die ν-Bande konnte nur nach der Erregung mit Kathodenstrahlen vorhanden sein, da sie durch $\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$ nach der Stokesschen Regel nicht erregt wurde. Obwohl photographisch gut nachweisbar, muß ihre Intensität daher doch im Verhältnis zu der der α-Bande als sehr klein bezeichnet werden.

Daß auch während der Erregung keine Beeinflussung der α-Lichtsumme durch die U.V.-Emission des Phosphors stattfand, zeigen die folgenden Versuche.

d) Allgemeine Untersuchung der Wirkung von im Phosphor selbst erzeugtem Lichte auf die α-Lichtsumme

Es wurden zunächst Messungen über die Wirkung von außen während der Kathodenbestrahlung auf den Phosphor konzentrierten Lichtes verschiedener Wellenlänge durchgeführt, wobei kein Einfluß auf die Lichtsumme L_k auffindbar war. Es könnte aber sein, daß das Eigenlicht des Phosphors wegen der so kleinen Abstände, aus welchen es im Inneren des Phosphors auf dessen α-Zentren wirkt, einen wesentlich größeren Einfluß hat, oder es könnte auch eine Koppelung zwischen den verschiedenen Zentren vorhanden sein derart, daß die α-Zentren dadurch der Wirkung des Lichtes benachbarter Zentren besser zugänglich wären. Zur Klärung dieser Frage wurde das Spektrum vom Rot bis zu den Hochfrequenzstrahlen in seiner Wirkung auf den Phosphor während der Erregung mit Kathodenstrahlen untersucht. Bei allen diesbezüglichen Versuchen ist das Prinzip dasselbe. Es wurden Stoffe, die unter dem Ein-

1) W. E. Pauli, Heidelb. Akad. A. 1. 1911.

flusse der Kathodenstrahlen zu Lichtquellen werden, dem Phosphor zugemischt. Durch geeignete Wahl eines Stoffes konnte man die Wirkung eines beliebigen Spektralbereiches untersuchen, wobei die Intensität und die Abstandsverhältnisse von den Zentren dieselben waren wie beim Eigenlicht.

Die Wirkung des sichtbaren Gebietes wurde mit Hilfe zweier CaSCu mit starkem *m*-Leuchten, die des U.V. mit Hilfe des CaSBi mit kontinuierlicher ultravioletter Emission untersucht. Die Lichtsummen der zugesetzten Mengen fremden Phosphors wurden zuerst für sich allein ermittelt und dann von der Gesamtlichtsumme entsprechend dem Mischungsverhältnis in Abzug gebracht. Dabei ergab sich keine Änderung des Verhältnisses L_k/L_1 für CaSBiα.

Die Wirkung von Hochfrequenzstrahlen wurde untersucht durch Zumischen von Salzen, deren Metalle verschiedenes Atomgewicht hatten, so daß sie unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen verschiedene Hochfrequenzwellenlängen aussenden mußten. Es kamen zur Anwendung Salze des Mg, Cu und Bi. Dabei blieb das Verhältnis L_k/L_1 unverändert gleich.

Um aus noch kleineren, nämlich Zentrenabständen, die Wirkung von Licht von Phosphoreszenzintensität auf die Kathodenstrahllichtsumme und den Einfluß etwaiger Koppelung zwischen den Zentren untersuchen zu können, wurde ein fertiger CaSBiα mit Schwefel fein zerrieben und in 2 Proben abgeteilt. Der einen wurde 2,0-n. Mn zugesetzt. Dann wurden beide Proben in bedeckten Tiegeln in der Mitte des elektrischen Ofens bei 1100° C 15 Minuten lang gleichzeitig geglüht. Auch hier stimmten die Verhältnisse L_k/L_1 der beiden Proben vollständig miteinander überein. Die Werte von L_k/L_1 für einen CaSBiα ohne und mit Zumischung von fremden Stoffen sind in der folgenden Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

α-Lichtsummen (Skalenteile)

Bezeichnung:	L_1	L_k	L_k/L_1
CaBi rein	166	123	0,74
CaBi + Bi	157	118	0,75
CaBi + CaCu	115	86	0,75
CaBi + Mg	177	124	0,76
CaBi + CaCu	139	103	0,74
CaBi + Cu	65	48	0,74
CaBi + 2,0 Mn geglüht	88	65	0,74

Der Mischphosphor CaS (1,0-n. Bi + 2,0-n. Mn) zeigt wohl am deutlichsten die Einflußlosigkeit des Eigenlichtes während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Er leuchtete dabei fast wie ein reiner Mn-Phosphor.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für Verminderung der mit Kathodenstrahlen erhaltenen Lichtsummen, gegenüber der mit Licht erregten, nicht Eigenlicht des Phosphors irgendwelchen Ursprungs, oder fremdes Licht in Betracht kommt, sondern die Kathodenstrahlen selbst müssen die beobachteten Verminderungen der Lichtsumme bewirken. Dagegen ist als wesentlich lichtsummenvermehrend Selbsterregung der α-Bande nachgewiesen. Diese wurde aber bei den ausschlaggebenden Messungen dadurch ausgeschaltet, daß nur sehr dünne Phosphorschichten benutzt wurden (vgl. S. 749), bei welchen merkliche Mitwirkung der Selbsterregung wegfallen muß.

4. Einfluß des Oxydgehaltes der Phosphore

Daß bei manchen Phosphoren die Kathodenstrahllichtsumme größer gefunden wurde als die mit Licht erregte, findet in diesem Abschnitt eine besondere Aufklärung.

Auffallend war, daß es nicht die bei Kathodenstrahlen am reinsten weißlichblau[1]) leuchtenden CaSBi waren, deren durch Kathodenstrahlen erregte Lichtsumme größer war als die mit Licht erhaltene, sondern sie leuchteten rosa wie CaOBi.[2]) Die Banden dieser Phosphore haben die gleichen Lagen, wie die von CaSBi, nur tritt die rote γ-Bande viel stärker hervor; die grüne ist weniger stark, daher auch der Farbton während der Erregung. Alle Banden des CaOBi-Phosphors befinden sich bei Zimmertemperatur im unteren m-Zustand, speichern daher sehr gut auf.

Die Erregung dieser Phosphore mit Licht ist nicht besonders gut[3]) wegen der geringen erregenden Absorption. Da CaOBi durch Kathodenstrahlen sehr gut, durch $\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$ aber überhaupt nicht erregt wird, kann bei einigem Oxydgehalt ein CaSBiα-Phosphor leicht für Kathodenstrahlen eine

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 263. 1904.
2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 68. S. 264. 1920.
3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 81. 1923.

größere Lichtsumme ergeben als für Licht. Der große Unterschied in der Temperaturlage von CaOBiα und von CaSBiα gestattete einen einfachen, aber sehr scharfen Nachweis von CaOBiα in den benutzten CaSBiα-Phosphoren.

Ein CaBiα-Phosphor, dessen Kathodenstrahllichtsumme L_k kleiner als die mit Licht erregte Lichtsumme L_l war, wurde mit der blauen Hg-Linie erregt. Danach wurde er in einer bestimmten Zeit auf dem Heizblech ausgetrieben. Dabei wurde er dunkel vor beginnender Rotglut. Die Steigerung des Heizstromes bis zur Rotglut ergab beim Phosphor keine Spur mehr von Leuchten. Derselbe Phosphor, mit Kathodenstrahlen erregt, wurde bei der gleichen Temperatur dunkel, wie nach Erregung mit Licht, und zeigte bei weiterer Temperatursteigerung auch kein Leuchten mehr.

Anders war es bei den Phosphoren, bei denen L_k größer als L_l war. Wurde ein solcher Phosphor mit der blauen Quecksilberlinie erregt, so leuchtete er aus bei derselben Temperatur, bei der ein Phosphor mit L_k/L_l kleiner als eins auch dunkel wurde. Wurde er dagegen mit Kathodenstrahlen erregt, so leuchtete er bei der Temperatur, bei der er nach Erregung mit Licht schon dunkel war, noch rosa. Spektral setzte sich dieses Leuchten aus einer roten und einer blauen Bande zusammen. Bei der erwähnten Temperatur hatte es große Intensität und Dauer, sogar bei Rotglut war die Dauer noch gut.

Daraus ersieht man, daß bei solchen Phosphoren die Messung der Lichtsumme nach Erregung mit Kathodenstrahlen und mit Licht gar nicht bei derselben Zentrenverteilung erfolgt. Die Temperaturlage der Banden und ihre Lage im Spektrum ließen nach den für die Herstellung verwendeten Materialien schließen, daß in dem CaSBiα mit L_k/L_l größer eins auch CaOBiα vorhanden war.

Dieser Schluß wurde bestätigt durch den Nachweis der Erregungsverteilung von CaOBiα neben der von CaSBiα bei solchen Phosphoren. Auch wurde nach dem Nachglühen derartiger Phosphore mit Schwefel bei Erregung mit Licht eine größere Lichtsumme erhalten als mit Kathodenstrahlen. Endlich zeigte auch der Vergleich der an solchen Phosphoren bei verschiedenen Erregungsarten erhaltenen vollen α-Lichtsummen die Mitwirkung von Aufspeicherung fremder Zentren.

Tabelle 4

CaBi 1,0-n. $L_k/L_1 = 1{,}31$.

Lichtsummen bei verschiedenen Erregungsarten.

Erregungsart	K.-Str.	$\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$	Offene Hg-Lampe	Zn-Funken
Lichtsumme in Skt.	205	156	137	174

Nach der Tabelle erregten Kathodenstrahlen die größte Lichtsumme. Sogar das offene Zn-Funkenlicht mit seinem großen Anteil an auslöschendem Licht erregte weit besser als das blaue Licht der Hg-Lampe, dessen Wellenlänge im ersten *d*-Maximum von CaSBiα liegt. Die Beobachtungen der Tab. 4 erklären sich ohne weiteres durch das Vorhandensein von CaOBiα in dem benutzten CaSBiα-Phosphor. Diese Bande wird durch Kathodenstrahlen und den kurzwelligen Anteil im Zn-Funkenlicht sehr gut erregt. Ihre Auslöschung durch Licht ist kleiner als bei den Banden der Sulfidphosphore. Entsprechend bedingt der Mangel an erregenden Wellenlängen für CaOBiα im Spektrum der Hg-Lampe und die große Auslöschungswirkung des nicht erregenden Lichtes dieser Lampe auf CaSBiα für die Erregung eines oxydhaltigen CaSBiα-Phosphors mit der offenen Hg-Lampe eine kleinere Lichtsumme, als sie bei Erregung mit $\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$ erhalten wird.

Tabelle 5

CaSBi, α-Lichtsummen

Erregungsart	K.-Str.	$\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$	Zn-Funken	L_k/L_1
Lichtsumme	243	232	221	1,05
Lichtsumme	266	312	257	0,85

In der Tab. 5 sind für 2 CaSBiα-Phosphore mit verschiedenem L_k/L_1 die α-Lichtsummen bei verschiedenen Erregungsarten zusammengestellt. Aus dieser und vorletzten Tabelle ergibt sich, daß $\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$ um so mehr größere α-Lichtsummen erregt, im Vergleich zu allen anderen Erregungsarten, je kleiner L_k/Lr wird, d. h. nach unserer Erklärung, je freier von Oxyd der Phosphor ist.[1]) An reinen CaSBi-Phosphoren werden also bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen geringere Lichtsummen erregt als durch Licht von geeignetster Wellenlänge. Da, wie früher gezeigt, das Eigenlicht während der Bestrahlung ohne Einfluß auf die aufgespeicherte

[1]) Über die schwierige Herstellung vollständig oxydfreier Sulfidphosphore vgl. R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 127. 1924.

Lichtsumme ist, so müssen die Kathodenstrahlen selbst nicht auslöschungsfrei erregen.

Dieser Schluß wurde bestätigt durch Lichtsummenmessung an ZnSCuα und SrSBiα bei verschiedenen Erregungsarten.

Der hier gezogene Schluß der nicht auslöschungsfreien Erregung der Phosphore durch Kathodenstrahlen steht im Gegensatz zu dem Resultate einer Nebenuntersuchung in einer Arbeit Hrn. Rupps[1]), wonach durch Kathodenstrahlen die maximale, also auslöschungsfreie Lichtsumme erregt würde. Dies wird geschlossen aus der beobachteten Gleichheit von L_k/L_λ und L_d/L_λ, wobei L_λ wieder die volle Lichtsumme für Licht, L_k die für Kathodenstrahlen bedeutet. L_d wurde aus L_λ berechnet nach einer Beziehung über den Zusammenhang der beiden Größen[2]), die sich bei Anwendung der Grundgleichung Hrn. Lenards für die Phosphoreszenz auf den Fall sehr dünner Schichten ergibt.

Durch Vorhandensein geringer Oxydmengen läßt sich das obige für Sulfidphosphore angegebene Resultat Hrn. Rupps zwanglos erklären. Nach den Angaben Hrn. Rupps[3]) über die Erregungsverhältnisse der Oxydphosphore durch Licht und durch Kathodenstrahlen war volle Erregung durch Licht selbst bei Anwendung der größten zur Verfügung stehenden Intensität der vollen Hg-Lampe in annehmbarer Zeit nicht zu erreichen, während Kathodenstrahlen in kurzer Zeit 10—15fach größere Lichtsummen ergaben, als sie bei gleicher Schichtdicke an Sulfidphosphore erhalten wurden. Aus der schlechten Erregbarkeit der Oxydphosphore durch Licht folgt, daß zu der an einer aus Sulfid- und Oxydphosphor bestehenden Schicht gemessenen und als voll betrachteten Lichtsumme L_λ der Oxydanteil, zumal bei Erregung mit spektral zerlegtem Licht, fast keinen Beitrag lieferte. Die aus L_λ berechnete maximale Lichtsumme L_d gilt daher fast nur für den Anteil an Sulfidphosphor in der Schicht. Wegen der guten Erregbarkeit der Sulfid- und Oxydphosphore durch Kathodenstrahlen kann es bei entsprechendem Oxydgehalt einer Sulfidphosphorschicht leicht sein, daß die nun für die ganze Schicht geltende gemessene Kathodenstrahllichtsumme mit der für die ganze Schicht berechneten, tatsächlich

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 100. 1923.
2) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 85. 1923.
3) E. Rupp, a. a. O., S. 102.

aber nur für den Anteil an reinem Sulfidphosphor geltenden maximalen Lichtsumme L_d übereinstimmt.

Um den Wert des Verhältnisses L_k/L_1 von 0,85, wie er in der vorliegenden Arbeit gefunden wurde, auf 1,15, den Wert von L_d/L_1, steigen zu lassen, wären 30 Proz. Oxyd in einem Sulfidphosphor notwendig, bei gleichem spezifischem Lichtsummengehalt der Oxyd- und Sulfidphosphore. Wegen des 10—15fach größeren Lichtsummengehalts der Oxydphosphore genügen aber schon 2—3 Prcz. Oxydgehalt, der noch kleiner sein kann, wenn L_k/L_1 und L_d/L_1 für lange Zentren gemessen werden, wie es in der Arbeit Hrn. Rupps der Fall ist. Die von Hrn. Rupp berechneten Werte der maximalen Lichtsummen L_d werden durch diesen Oxydgehalt nicht beeinflußt, sie gelten innerhalb der Meßgenauigkeit für reine Sulfidphosphore.

5. Versuche zur Entscheidung über Tilgung oder Ausleuchtung bei der auslöschenden Wirkung der Kathodenstrahlen

Eine bei der Erregung mit Kathodenstrahlen auftretende Auslöschung kann zweierlei Natur sein, nämlich Ausleuchtung oder Tilgung. Es können auch beide Vorgänge gleichzeitig vor sich gehen. Eine Erhöhung der Gesamttemperatur des Phosphors könnte ebenfalls die Ursache des Fehlens von Lichtsumme an L_k sein. Doch ist dies nach der weiter unten berechneten Gesamtenergie der Kathodenstrahlen ausgeschlossen. Es könnte nur eine Erhöhung der Zentrentemperatur in Betracht kommen (Ausleuchtung).

5_1. Versuche zur Feststellung einer Zentrentemperaturerhöhung

Es wurden zwei Wege benutzt, indem die Temperaturerhöhung sich abhängig zeigen muß a) von der Größe der Zentren und b) von der Intensität der Bestrahlung. Die Abhängigkeit von der Größe der Zentren ist derart, daß die großen Zentren wegen ihrer größeren Energieisolation[1]) und der daraus folgenden stärkeren Erhöhung der Zentrentemperatur relativ mehr ausgeleuchtet werden als die kleinen.

Abhängig von der Intensität der Bestrahlung ist die Ausleuchtung insofern, als bei vergrößerter Intensität auch höhere

1) Beeinflussung der Energieisolation durch die Kathodenstrahlen ist nicht anzunehmen, wie sich aus den späteren Messungen mit variierter Kathodenstrahlintensität ergibt.

molekularlokale Temperaturen entstehen können. Daher müssen bis zum Beginn der Lichtsummenmessung mehr Zentren abgeklungen sein nach Bestrahlung mit größerer als nach Bestrahlung mit kleinerer Intensität.

a) Abhängigkeit der Wirkung von der Zentrengröße

Diese wurde untersucht durch die Vergleichung der mit Licht und mit Kathodenstrahlen erregten Lichtsummen für verschiedene, stark geänderte Zentrengrößenmischungen desselben Präparates bzw. was dasselbe ist, durch Verfolgung des Verhältnisses L_k/L_l längs der Abklingungskurven nach voller Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen.

Will man Lichtsummen für stark verschiedene Größenmischungen der Zentren messen, so muß man den Abklingungsprozeß künstlich beschleunigen. Dies wurde folgendermaßen erreicht: Der Phosphor wurde immer bei gewöhnlicher Temperatur mit Kathodenstrahlen und mit Licht voll erregt. Mit dem Abschneiden der Erregung wurde ein bestimmter Strom im Heizblech eingeschaltet. Dadurch gelangt ein Teil der Zentren zur Abklingung. Nach 30 Sekunden wurde der Heizstrom abgeschaltet und $1^1/_2$ Minuten abkühlen lassen. Danach begann die Messung der noch im Phosphor verbliebenen Lichtsumme. Durch die Bemessung der Stärke des Heizstromes beim Vorwärmen hatte man es in der Hand, für beliebige Zentrenmischungen die Lichtsumme für Kathodenstrahlen und für Licht zu bestimmen. Da die Behandlung des Phosphors nach Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen entsprechend die gleiche war, lassen sich zusammengehörige Werte von L_k und L_l vergleichen. Die Messungen waren alle mit einer Genauigkeit von 3 Proz. reproduzierbar. In der folgenden Tab. 6 sind für verschiedene CaSBiα die vollen Lichtsummen für Kathodenstrahlen und für Licht, die Werte von L_k/L_l und der Heizstrom beim Vorwärmen eingetragen.

Tabelle 6

Beschleunigte Abklingung

Phosphor	L_l (Skt.)	L_k (Skt.)	Heizstrom (Wb.)	L_k/L_l
CaSBi α 1,0-n.	339,5	289,5	0	0,85
	202,5	176	2,5	0,86
	105	88	3,3	0,84
	45	37	4,0	0,82
	11,6	9,5	4,95	0,82

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Phosphor	L_1 (Skt.)	L_k (Skt.)	Heizstrom (Wb.)	L_k/L_1
CaSBi α 1,0-n.	80	67	0	0,84
	9,5	8,0	4,0	0,83
Kontrollmessung mit Blaufilter vor der Zelle.				
CaSBi α 0,2-n.	99	78	0	0,79
	72	55	2,2	0,77
	29	23	4,0	0,79
	15	11,5	4,95	0,77
CaSBi α 0,023-n. . . .	14	10	2,8	0,71

Aus der Tabelle ergibt sich, daß das Verhältnis L_k/L_1 für alle Zentrengrößen desselben Präparates konstant ist. Besonders starke Änderungen in der Verteilung der Zentren auf die verschiedenen Größen wurden bei CaSBiα 1,0-n. vorgenommen. Man ersieht daraus, daß die auslöschende Wirkung der Kathodenstrahlen die Zentren, deren Dauer nach *Monaten* zählt, nicht stärker erfaßt als die, welche Dauern von einigen Minuten oder Sekunden besitzen.

Wichtig ist ferner, daß auch an unternormalen Phosphoren, die, wie z. B. CaSBiα 0,023-n. fast nur sehr große Zentren besitzen, die mit Kathodenstrahlen erregte Lichtsumme kleiner ist als die mit Licht. Warum das Verhältnis L_k/L_1 nicht für alle Phosphore konstant ist, soll später erörtert werden.

Die Unabhängigkeit von L_k/L_1 von der Zentrengröße führt zu dem Schluß, daß die benutzten Kathodenstrahlen *keine Ausleuchtung* bewirken.

Diese Unabhängigkeit ist zugleich ein Beweis gegen die Annahme einer Erhöhung der Gesamttemperatur des Phosphors durch die Kathodenstrahlen. Eine solche müßte die kleinen Zentren stärker beeinflussen als die großen. Daß etwa diese Wirkung durch eine entgegengesetzt auf die Zentrengrößen sich verteilende Ausleuchtung so genau aufgehoben sei, wie es unseren Beobachtungen entspräche, wäre sehr unwahrscheinlich.

b) Einfluß der Intensität der Kathodenstrahlen

α) *Vergleich der zur Ausleuchtung mit Licht notwendigen Energie mit der Energie der benützten Kathodenstrahlen*

Für die Größe der Kathodenstrahlintensität, die von der in vorliegender Arbeit benutzten Röhre mit Al-Fenster ge-

liefert wurde, gibt Hr. O. Eisenhut als Extremwert, der nur einige Male erreicht wurde, $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ Coul/cm² sec in 1 cm Abstand vom Fenster in Luft an. Gewöhnlich war sie 10^{-10} bis 10^{-11} Coul/cm² sec. Nimmt man einen durchschnittlichen Wert von 10^{-9} Coul/cm² sec auf den Phosphor auffallend an, so berechnet sich bei einer Geschwindigkeit von 30000 Volt die Energie der Kathodenstrahlen zu 310 Erg/cm² sec. Angesichts dieses geringen Energiebetrages kann von einer Erhöhung der Temperatur des ganzen Phosphors keine Rede sein, sie könnte nur lokal in den Zentren auftreten.

Über die Art und Größe der Ausleuchtung durch Licht liegen eingehende quantitative Messungen von Hrn. Lenard[1]) vor. Dabei wird nachgewiesen, daß nur eine molekularlokale Temperaturerhöhung angenommen werden darf. Sie beträgt z. B. im Rot + Ultrarot 50° C für 500 Meterhefner.[2]) Ein Meterhefner = 900 Erg/cm² sec.[3]) Der obige 1500mal kleinere Wert von 310 Erg/cm² sec der Kathodenstrahlenergie kann daher unmöglich genügen, um die Zentrentemperatur auch nur um ein wenig zu erhöhen, da dafür nur die zugeführte Energie in Betracht kommt.

β) Änderung der Lichtsumme L_t mit der Intensität der Kathodenstrahlen

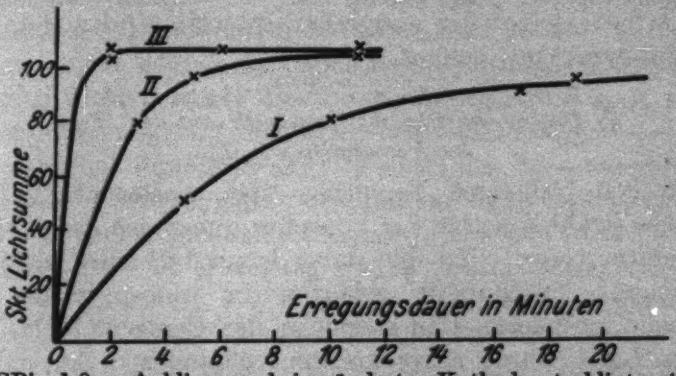
Ein CaSBi α-Phosphor mit ausgezeichnetem Nachleuchten wurde in sehr dünner Schicht auf dem Heizblech mit Kathodenstrahlen sehr geringer Intensität erregt und die Anklingungskurve aufgenommen. Dasselbe wurde mit immer gesteigerter Intensität wiederholt. Die Anklingung für drei verschiedene Intensitäten, die weit auseinanderlagen, ist in der Fig. 1 dargestellt.

Bei Kurve I war volle Erregung auch nach 18 Min. noch nicht erreicht. Die Lichtsumme stieg immer noch an. Kurve II gehört zu größerer Intensität; der Anstieg ist steiler, volle Erregung hat sich nach 8 Min. eingestellt. Kurve III ist mit der größten Intensität, die ohne Gefährdung der Röhre erreichbar war, aufgenommen. Der Phosphor ist nach 2 Min. voll erregt. Als bemerkenswertes Resultat ergibt sich, daß trotz stark variierter Intensität der Kathodenstrahlen der *Endwert* der Lichtsumme immer derselbe ist.

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 7. 1917.
2) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 7. 1917. Tab. VII, VIII.
3) K. Angström, Soc. d'Upsala 6. V. S. 8 1903.

In voll durchstrahlbarer Schicht konvergiert also die Lichtsumme nach einem Grenzwert, der unabhängig ist von der Intensität der Kathodenstrahlen.[1]) Auch daraus ist zu schließen, daß Ausleuchtung durch die benutzten Kathodenstrahlen nicht stattfand.

Die Änderung der Intensitäten wurde mit dem Spektralkugelphotometer und einem ZnSCuα-Phosphor mit sehr viel *m*-Leuchten bestimmt. Der Phosphor wurde mit Kathodenstrahlen erregt, seine Helligkeiten wurden photometrisch bestimmt. Sie gaben ein relatives Maß für die auftreffenden Kathodenstrahlintensitäten.[2]) Das Verhältnis der bei den



CaSBiα 1,0-n. Anklingung bei geänderter Kathodenstrahlintensität
Fig. 1

Kurven I, II, III angewandten Intensitäten war rund 1:5:25. Die Tatsache der Unabhängigkeit der durch Kathodenstrahlen in dünner Phosphorschicht erregten Lichtsumme von der Intensität der Bestrahlung findet sich bereits in den Messungen Hrn. Lenards über die Erregung der Phosphore durch Kathodenstrahlen (vgl. P. Lenard, Heidelb. Akad., A. 5. 1912, Tab. VII). Aus der 5. Spalte dieser Tabelle ergibt sich, daß die beiden obersten gleich dicken Schichten des dort benutzten Phosphors gleiche volle Erregung behalten hatten. Aus der 2. Spalte entnimmt man das Verhältnis der auf die beiden Schichten fallenden Intensitäten zu 10:1. Auch 10fach größere Intensität

1) Zu bemerken ist, daß man sich bei unseren Versuchen stets in einem Gebiet relativ geringer Kathodenstrahlintensität befindet.

2) Vg. dazu P. L., Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. S. 84.

der Kathodenstrahlen ergab also bei derselben Dicke der Schicht keine Änderung der Lichtsumme.

Weitere Bestätigungen dieser Tatsache ergeben sich in einer Arbeit Hrn. Rupps.[1]) Dort wurde die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zwischen 25000 und 50000 Volt variiert. Parallel mit einer Spannungsänderung an der dort benutzten Röhre geht eine solche der Intensität der Kathodenstrahlen. Die Lichtsumme wurde aber konstant, also unabhängig von der Energie der austreffenden Kathodenstrahlen gefunden. Die Unabhängigkeit der vollen Lichtsumme L_k ist ein erneuter Beweis dafür, daß Ausleuchtung durch Kathodenstrahlen nicht stattfindet. Denn die Lichtsummenverluste durch Ausleuchtung müssen mit steigernder erregender Intensität (also steigender Zentrentemperatur) steigen.[2])

γ) *Einfluß der Phosphortemperatur auf den Wert des Verhältnisses* L_k/L_λ

In den bisherigen Versuchen über Ausleuchtung durch Kathodenstrahlen wurde der Phosphor immer bei gewöhnlicher Temperatur erregt. Zu den dabei benutzten stark variierten Zentrengrößenmischungen gehörten im selben Sinne entsprechend geänderte Dauerbereiche der Zentren. Das Verhältnis L_k/L_λ wurde dabei konstant gefunden. Zur näheren Charakterisierung der auslöschenden Wirkung der Kathodenstrahlen wurde der Phosphor auch bei höherer Temperatur erregt. Bei einer Temperatur von 100° des Phosphors während der Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen ergab sich der Wert für L_k/L_λ zu 0,85. Bei Zimmertemperatur betrug das Verhältnis 0,84 für einen CaSBiα 1,0-n. Die Lichtsummenwirkung der Kathodenstrahlen im Vergleich zu der von Licht zeigte sich also nicht von der Temperatur des Phosphors abhängig. Für die späteren Schlüsse wird dieses Resultat Verwendung finden.

δ) *Optische Messung der Zentrentemperaturen*

Zur Untersuchung einer etwaigen molekularlokalen Temperaturerhöhung durch Kathodenstrahlen war noch ein Weg ge-

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 72. S. 99. 1923.

2) Vgl. das Beispiel mit Licht bei Hrn. Lenard, Heidelb. Akad. 7. 1917. S. 22. Tab. VI, letzte Spalte.

geben durch die von Hrn. Tomaschek in seiner Arbeit über die seltenen Erdphosphore gefundene Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses gewisser Liniengruppen im Spektrum der CaSSm von der Phosphortemperatur. Man kann umgekehrt aus dem gemessenen Verhältnis auf die Temperatur der Zentren schließen. Über die Berechtigung und den Gang des Verfahrens muß auf die betreffende Arbeit verwiesen werden.[1])

Zur Messung der in den Zentren herrschenden Temperatur während der Bestrahlung mit Licht und mit Kathodenstrahlen wurden die von Hrn. Tomaschek mit α_c und α_b bezeichneten Teilgruppen benutzt. Zur photometrischen Vergleichung ihrer Intensitäten diente das Kugelphotometer. Der Phosphor wurde auf dem Heizblech im Spektrum einer großen Hg-Lampe, das von einem lichtstarken spaltlosen Quarzspektralapparat[2]) entworfen wurde, erregt. Das Intensitätsverhältnis $\alpha_b:\alpha_c$ wurde für die Erregung mit verschiedenen Wellenlängenbereichen, deren Ausblendung ein in der Bildebene des Spektralapparates angebrachter Schirm mit verstellbarem Spalt gestattete, bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Danach wurde dasselbe Verhältnis für die Erregung durch Kathodenstrahlen verschiedener Intensität bei denselben Temperaturen gemessen, wie bei Licht. Die Messungen sind in der Tab. 7 zusammengefaßt. Die Zahlen für die Verhältnisse sind Mittelwerte aus 4—6 Einzelverhältnissen. Jeder Einzelwert wurde aus 4—5 Einstellungen auf photometrische Gleichheit erhalten.

Tabelle 7

CaSSm

Abhängigkeit des Verhältnisses $\alpha_b:\alpha_c$ von der Temperatur

Erregt mit	Temp.	$\alpha_b:\alpha_c$	K.-Str.	$\alpha_b:\alpha_c$
435—300 $\mu\mu$	18° C	0,53	18° C	0,53
365—300 „	18° C	0,53	—	—
365—253 „	18° C	0,53	—	—
435—300 „	82° C	0,63	82° C	0,62
365—300 „	82° C	0,62	—	—

Aus der Tab. 7 ergibt sich vollkommene Gleichheit der Zentrentemperatur bei Erregung des Phosphors mit Licht und mit Kathodenstrahlen in den zusammengehörigen Versuchen.

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 572. 1924.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 643. 1910.

Man sieht weiter, daß das Hinzukommen kurzer Wellen bei Erregung mit Licht keine Erhöhung der Zentrentemperatur hervorruft.

Aus dem letzten Versuch und allen diesbezüglichen anderen folgt, daß die benutzten Kathodenstrahlen keine nachweisbare Ausleuchtung verursachen.

5₂. Versuche zur Feststellung von Tilgung

Nachdem die bei der Erregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen auftretende auslöschende Wirkung eindeutig als den Kathodenstrahlen zukommend festgelegt ist und ihrer Art nach nicht als Ausleuchtung aufgefaßt werden kann, Elektronen aber wegen des Fehlens von Lichtsumme zu den Zentren zurückgekehrt sein müssen, wird im folgenden versucht, die Wirkung der Kathodenstrahlen als auf Tilgung beruhend zu betrachten.

Die Verfolgung dieser Vorstellungen führt schließlich zum vollen Verständnis der sonst schwer verständlichen Beobachtungen bei Erregung der Sulfidphosphore mit Kathodenstrahlen.

a) Über das Wesen der kurzwelligen Tilgung

Die Phosphoreszenzerregung durch Licht bzw. durch Kathodenstrahlen wurde von Hrn. Lenard als lichtelektrische bzw. Sekundärstrahlungswirkung auf das Metallatom im Zentrum sichergestellt. Die Kenntnis von starker Oberflächensekundärstrahlung der Phosphore, die hinter der von Metallen kaum zurücksteht[1]), ließ auf eine sehr starke Sekundärstrahlung im Inneren der Phosphore schließen. Unter Beachtung der allgemeinen Gesichtspunkte bei dem Vorgange der Lichtemission, sowie der kurzwelligen Tilgung der Phosphore mußte erwartet werden, daß die Sekundärstrahlung im Inneren der Phosphore einen gewissen Einfluß auf die Erscheinungen der Phosphoreszenz haben werde.

Nach dem von Hrn. Lenard an Phosphoren erschlossenen Mechanismus der Lichtemission findet deren Auslösung statt bei der Rückkehr eines Elektrons. Dabei muß dessen Energie dem zu emittierenden Lichtquant entsprechen. Die Auslösung der zum erregten Emissionskomplex gehenden Elektronen erfolgt durch Nähewirkung infolge der Wärmebewegung.

---

1) P. Lenard, „Quantitatives". S. 156.

Die Lichtsummenmessungen bei der Auslöschung der Phosphore durch Licht zeigten nun, daß ein Übergang der Zentren vom erregten in den unerregten Zustand auch ohne Lichtemission stattfinden kann. Die Wirkung auslöschenden Lichtes auf Phosphore wurde von Hrn. Lenard quantitativ in Ausleuchtung und Tilgung getrennt. Danach wirkt Ausleuchtung wie Temperaturerhöhung des ganzen Phosphors, die Tilgung besteht in dem schon erwähnten Übergang eines Zentrums in den unerregten Zustand, ohne daß dabei Lichtemission auftritt. Die Überführung in diesen Zustand braucht dabei nicht durch dasselbe Elektron zu erfolgen, das bei der Erregung ausgelöst wurde. Die hier in Betracht kommende kurzwellige Tilgung wird ausgeübt durch Elektronen geringer Geschwindigkeit, die an den Atomen der Umgebung des erregten Emissionszentrums lichtelektrisch ausgelöst werden und wegen ihres geringen Energieinhaltes keine Lichtemission auslösen können. Bei der kurzwelligen Tilgung ist voller Einfluß der Dielektrizitätskonstanten nachgewiesen, was beweist, daß mehr oder weniger das ganze Phosphormaterial für den Angriff der elektrischen Kräfte des tilgenden Lichtes in Betracht kommt.

Im Anschluß an die Tilgung im gewöhnlichen Sinne der lichtlosen Rückkehr von Elektronen, entwickelte Hr. Lenard die Vorstellung der Tilgung mit Lichtemission.[1]) Sie ist dann zu erwarten, wenn das tilgende Elektron eine zur Auslösung der Lichtemission genügende Geschwindigkeit beim Auftreffen auf ein erregtes Zentrum besitzt. Dabei ist auch wieder gleichgültig, durch welches Agens das nun leuchtend tilgende Elektron freigemacht wurde. Solche Tilgung mit Lichtemission wurde von Hrn. Lenard auch gesucht durch Bestrahlung eines erregten Phosphors mit Licht aus dem Spektralbereich zwischen Bande und erstem *d*-Maximum. Das Auftreten erhöhter Emission infolge leuchtender Tilgung konnte wegen gleichzeitiger *m*-Erregung und Ausleuchtung jedoch nicht für sich allein beobachtet werden.[2])

Für die spätere Anwendung des Begriffs der kurzwelligen Tilgung auf die Erregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen wurde unter Benutzung schon vorhandener Kenntnis die Wirkung von Kathodenstrahlen und von kurzwelligem Licht

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 8. Anm. 324. 1918.
2) P. Lenard, a. a. O.

auf Phosphore weiter verfolgt, wobei einerseits die analoge Wirkung der beiden Strahlungsarten auf Phosphore samt ihren Eigentümlichkeiten klar zutage trat, andererseits die Natur der Emissionszentren des kurzdauernden Leuchtens der Phosphore bei deren Bestrahlung mit kurzwelligem Licht und mit Kathodenstrahlen näher aufgeklärt werden konnte.

b) Gleichheit der Wirkung von Kathodenstrahlen und von sehr kurzwelligem Licht auf Phosphore. Abhängigkeit der Wirkung von der Temperatur

Wir gehen aus vom *u*-Prozeß bei kurzwelligem Licht. Sein Bestehen wurde von Hrn. Lenard gefunden[1]) bei Anwendung des bis zu kurzen Wellen reichenden Spektrums der Hg-Amalgamlampe. Hauptsächlich erregt von den kurzen Wellen, nimmt der *u*-Prozeß nach dem langwelligen Ende des Spektrums zu bis zur Unmerklichkeit ab.

Das Vorhandensein des *u*-Prozesses bei der Erregung der Phosphore mit langsamen Kathodenstrahlen wurde von Hrn. Lenard schon sehr frühe wahrscheinlich gemacht.[2]) Er fand, daß Kathodenstrahlen besonders stark ein kurzdauerndes Leuchten erregten, und zwar war es nicht so sehr der *m*-Prozeß, „sondern es wurde das Leuchten der Dauerbande sehr hell, jedoch mit kurzer Dauer erregt".

Anschließend an diese Beobachtungen wurde der Vergleich der Erregung der Phosphore mit kurzwelligem Licht und mit Kathodenstrahlen weiter durchgeführt. Dabei wurden Parallelversuche gemacht, in denen jeweils das kurzwellige Licht an die Stelle der Kathodenstrahlen trat.

Ein CaSBiα-Phosphor mit sehr gutem *d*- und wenig *m*-Leuchten wurde in dünner Schicht vor dem Al-Fenster der Kathodenstrahlröhre unter einem Winkel von 45° gegen die Fensternormale so aufgestellt, daß sein Leuchten in horizontaler Richtung beobachtet werden konnte. Die Phosphorfläche war in der Mitte mit einem 10 mm langen und 2 mm breiten Streifen aus Deckglas bedeckt, das für Kathodenstrahlen undurchlässig war. Die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen ließ

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**. S. 646. 1910.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. **12**. S. 464ff. 1903; eingehender Heidelb. Akad. A. 5. S. 26ff. 1912; vgl. auch W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 773. 1911.

die unbedeckte Fläche hell aufleuchten, die andere blieb vollständig dunkel. Nun wurde die ganze Fläche mit $\lambda_{Hg} = 435\ \mu\mu$ bei Zimmertemperatur bestrahlt. Das Licht wurde durch einen großen Quarzkondensor auf den Phosphor konzentriert. Während und nach der Bestrahlung sah man keinen Intensitätsunterschied auf der Phosphorfläche.

Jetzt wurden während der Bestrahlung mit Licht auch Kathodenstrahlen zugelassen. Dabei leuchteten die unbedeckten Teile der Schicht etwas heller als der bedeckte Teil. Beobachtet wurde mit Lupe und vorgehaltenem Farbglas. Wurden die Kathodenstrahlen abgeschaltet, so leuchteten die von ihnen getroffenen Teile noch kurze Zeit, bis 1 Sek. und darüber, merklich heller nach. Als Grund dafür konnten in Betracht kommen 1. nicht volle Erregung, 2. Nachwirkung der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen. Hiervon ist der zweite Fall der tatsächlich zutreffende, denn die Erregung durch Licht war voll, wie folgende Versuche zeigten.

Ein Glimmerstreifen mit merklicher Absorption für die blaue Hg-Linie wurde in den Weg des die jetzt ganz unbedeckte Fläche erregenden Lichtes gestellt. Dabei sah man während der Bestrahlung sowohl, als auch besonders nach dem Abschalten des Lichtes keinen Intensitätsunterschied zwischen der Stelle, wo der Schatten des Glimmerstreifens liegen mußte, und der Umgebung. Das Ergebnis blieb dasselbe, auch wenn die Intensität des blauen Lichtes auf die Hälfte etwa verringert wurde.

Ganz besonders spricht gegen eine nicht volle Erregung die im folgenden bei tiefer Temperatur des Phosphors beobachtete Vergrößerung der Intensitätsdifferenz zwischen den von Kathodenstrahlen und Licht getroffenen Teilen und dem nur mit Licht erregten Teile, wobei infolge der Vergrößerung der Zentrendauern bei tiefer Temperatur leichter volle Erregung zu erreichen war als bei Zimmertemperatur. Läge daher bei gewöhnlicher Temperatur Mangel an voller Erregung vor, so müßte die Intensitätsdifferenz bei dieser Temperatur größer sein als bei tiefer Temperatur.

Als Resultat ergibt sich also, daß die Kathodenstrahlen einen Leuchtprozeß erregten, der vom blauen Hg-Licht nicht betätigt wird, der aber nach den vorhergegangenen keine Ausleuchtung ist.

Genau derselbe Versuch wurde nun angestellt unter Verwendung von kurzwelligem Licht an Stelle der Kathodenstrahlen. Die Phosphorfläche war dabei zum Teil bedeckt mit einem Glasstreifen, dessen Absorption schon bei 865 $\mu\mu$ bemerkbar war. Für diese Versuche wurde der spaltlose Quarzspektralapparat benutzt. Der Phosphor konnte gleichzeitig mit der blauen und beliebigen anderen Hg-Linien bestrahlt werden. Volle Erregung durch das blaue Licht wurde besonders festgestellt.

Wurde nun zum blauen noch ultraviolettes Licht hinzugefügt, so zeigte sich besonders beim kurzwelligsten ein Aufleuchten während der Bestrahlung und ein gut merkbares, helleres Nachleuchten der vom U.V. getroffenen Fläche gegenüber der davon nicht getroffenen ganz so, wie es bei dem entsprechenden Versuche von Kathodenstrahlen hervorgerufen wurde.

Dauer der Nachwirkung bei tiefer Temperatur

Die Versuche mit Kathodenstrahlen und mit kurzwelligem Licht wurden auch angestellt bei der Temperatur der flüssigen Luft und einer Mischung von fester Kohlensäure mit Alkohol. Als bemerkenswertes Resultat ergab sich dabei, daß die Nachwirkung, d. h. das kurzdauernde Nachleuchten der von Kathodenstrahlen oder kurzwelligem Licht getroffenen Stellen der Phosphorfläche intensiver und dauernder ist bei tiefer Temperatur als bei Zimmertemperatur.

Bei der Kühlung mit Kohlensäure betrug die Nachdauer des von Kathodenstrahlen erregten kurzen Leuchtens bis zu 3 Sek., noch länger währte sie bei Anwendung von flüssiger Luft, wo sie bis zu 9 Sek. beobachtet wurde.

Bei den Parallelversuchen mit kurzwelligem Licht bei tiefer Temperatur waren die Erscheinungen dieselben wie bei Anwendung von Kathodenstrahlen. Nur war das Nachleuchten der vom kurzwelligen Lichte getroffenen Stellen etwa von der Hälfte der Dauer nach Bestrahlung mit Kathodenstrahlen.

Aus der Gesamtheit aller Beobachtungen über das kurzdauernde Leuchten der Phosphore bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht und mit Kathodenstrahlen ergibt sich, daß in beiden Fällen derselbe Prozeß vorliegt. Man darf also annehmen, daß es sich in beiden Fällen um die Erregung des u-Prozesses handelt.

c) Über die Emissionszentren des *u*-Prozesses

Nach Lage der Dinge war es bei der seinerzeitigen Auffindung des *u*-Prozesses das nächstliegende, neben den *d*- und *m*-Zentren noch besondere *u*-Zentren anzunehmen. Doch ließ sich diese Annahme im Laufe der weiteren Erfahrung nicht aufrechterhalten.

Die Frage nach den Trägern des kurzen Leuchtens der Phosphore bei der Bestrahlung mit dem kurzwelligen U.V. läßt sich nach Versuchen Hrn. Lenards[1]) über den Einfluß der Temperatur auf diese Zentren dahin beantworten, daß sehr wahrscheinlich die *u*-Zentren mit den *d*-Zentren identisch sind; denn beide zerfallen fast gleichzeitig miteinander. Andererseits hat Hr. Kuppenheim[2]) gezeigt, daß ein ziemlich scharfer Unterschied zwischen dem Temperaturverhalten und der Art des Zerfalls der *d*- und *m*-Zentren besteht, so daß auf keinen Fall die *u*-Zentren als verwandt mit den *m*-Zentren angesehen werden dürfen. Letztere zerfallen ziemlich plötzlich bei hoher Temperatur, während der Zerfall der *u*-Zentren allmählich mit steigender Temperatur vor sich geht.

Im vorliegenden wurde der Zusammenhang zwischen *u*- und *d*-Leuchten noch näher untersucht bei Erregung mit Kathodenstrahlen. Bei dieser Erregung ist das Leuchten der Phosphore allgemein ziemlich stark. Durch Vorhandensein von *m*-Zentren kann dies nicht immer erklärt werden, schon wegen der merkbaren Dauer des An- und Abklingens. Wichtig ist, daß das kurzdauernde Leuchten auch bei unternormalen Phosphoren vorhanden ist. Bei solchen Phosphoren wird nämlich das zugesetzte Metall fast ganz ausschließlich zur Bildung von *d*-Zentren verwendet, und zwar, wie eingehend untersucht ist, von sehr großen. *m*-Zentren wurden nur spurenweise gefunden.[3]) Trotzdem leuchten solche Phosphore bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen hell mit kurzer Dauer, wie es dem *u*-Prozeß entspricht.

Das helle Leuchten der Phosphore mit niedrigem Metallgehalt während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen muß also mit den *d*-Zentren, da fast nur solche vorhanden sind, in ursächlichem Zusammenhange stehen. Diese sind also die Emissionszentren des *u*-Prozesses.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 665. 1910.
2) H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. 70. 1923.
3) P. Lenard u. W. Hauser, Heidelb. Akad. A. 19. S. 19. 1913.

Eine Bestätigung erfährt dieser Schluß durch Beobachtungen an Phosphoren mit und ohne *m*-Leuchten. An solchen standen hauptsächlich CaCu-Proben von Hrn. Lenard aus seinen früheren Untersuchungen zur Verfügung. Dabei ergab sich: 1. Phosphore ohne jedes *m*-Leuchten zeigten eine etwas geringere Intensität während der Bestrahlung als solche mit *m*-Leuchten bei ungefähr gleicher Intensität im Nachleuchten, 2. Phosphore mit gutem *m*- und schwachem *d*-Leuchten leuchteten nicht oder kaum heller als solche, die viele *d*-, aber keine *m*-Zentren hatten.

Es ist daher zu schließen, daß neben den *m*- im besonders starken Maße die *d*-Zentren zur Leuchtintensität während der Erregung mit Kathodenstrahlen beitragen. Zugleich folgt daraus, daß die *d*-Zentren fortwährend abklingen und fortwährend neu erregt werden müssen.

Besonderes Verhalten der Phosphore bei hoher Temperatur

Zur Ermittlung des Beitrages der *d*-Zentren zum Leuchten während der Erregung konnte der Vergleich der Leuchtintensität bei gewöhnlicher und hoher Temperatur, wo die *d*-Zentren als zerfallen angenommen werden, dienen. Die Intensitätsmessungen wurden mit Hilfe des Kugelphotometers ausgeführt. Wegen der Lage des Empfindlichkeitsmaximums des Auges wurden ZnSCuα und CaSSmα_3 verwendet. Erregt wurde mit Kathodenstrahlen und mit Licht verschiedener Wellenlängen. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tab. 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Verhältnis der Leuchtintensitäten bei gewöhnlicher und hoher Temperatur

	Erregt mit	435 $\mu\mu$	435—300 $\mu\mu$	Offene Hg-Lampe	K.-Str.
ZnSCu α	$\frac{\text{Int. } 18^\circ\text{ C}}{\text{Int. } 200^\circ\text{ C}}$	19,9	3,9	2,7	1,54
CaSSm α_3	$\frac{\text{Int. } 18^\circ\text{ C}}{\text{Int. } 300^\circ\text{ C}}$	—	—	7,68	6,53

Die Tabelle zeigt, daß das Verhältnis der Leuchtintensitäten bei gewöhnlicher und hoher Temperatur dauernd abnimmt, je größer der Anteil an kurzen Wellen in dem auf dem Phosphor auffallenden Lichte ist. Es wird schließlich nahe

gleich dem bei Kathodenstrahlen unter sonst gleichen Bedingungen gemessenen. Bei ZnSCuα kann Tilgung nicht die Ursache des beobachteten Ganges des Intensitätsverhältnisses beim Hinzukommen von kürzeren Wellenlängen zum erregenden Lichte sein, da die Hg-Linien in oder sehr nahe bei den *d*-Maxima dieser Bande liegen.[1])

ZnSCuα hatte sehr starkes *m*-Leuchten. Da die *m*-Zentren immer proportional der auffallenden Lichtintensität erregt werden, müßte der bei hoher Temperatur infolge Zerfalls hervorgerufene Ausfall von *d*-Zentren durch stärkere Erregung des *m*-Leuchtens kompensiert werden, so daß nahe Gleichheit des Intensitätsverhältnisses bei gewöhnlicher und hoher Temperatur für alle Wellenlängen zu erwarten wäre.

Das statt dessen beim Hinzukommen von kurzen Wellenlängen zur erregenden Intensität beobachtete relativ stärkere Wachsen der Leuchtintensität bei hoher Temperatur gegenüber dem bei gewöhnlicher Temperatur könnte vielleicht so erklärt werden, daß bei hoher Temperatur die *d*-Zentren für die Erregung mit langwelligem Licht zwar funktionsunfähig geworden sind, daß sie aber durch kurzwelliges Licht und durch Kathodenstrahlen bei hoher Temperatur doch noch zum *u*-Leuchten erregt werden können, mit kürzerer Dauer als bei gewöhnlicher Temperatur.

d) Tilgung mit Lichtemission bei Kathodenstrahlen

Die nicht auslöschungsfreie Erregung durch Kathodenstrahlen, das Fehlen jeder meßbaren Ausleuchtung, sowie die gleichen Wirkungen von kurzwelligem Licht und von Kathodenstrahlen, wobei im Falle der Bestrahlung mit Licht lichtelektrische Kathodenstrahlen geringer Geschwindigkeit als Ursache anzunehmen sind, führen mit Hilfe der Vorstellungen Hrn. Lenards zum Schlusse auf Tilgung bei Erregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen. Daß es nicht Tilgung im gewöhnlichen Sinne der lichtlosen Rückkehr von Elektronen sein kann, lehrt schon der bloße Anblick des prächtigen Leuchtens während der Bestrahlung. Dieses wird hervorgerufen durch die Gesamtheit aller von außen in den Phosphor gelangenden und der darin freigemachten Kathodenstrahlen. Das Gesamtleuchten während der Erregung setzt sich zusammen aus dem *m*-Leuchten, dem

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 201. 1921.

gewöhnlichen Abklingungsleuchten der *d*-Zentren und der im *u*-Prozeß stattfindenden leuchtenden Tilgung der *d*-Zentren (vgl. 5_2 a). Daß letzterer Vorgang — leuchtende Tilgung der *d*-Zentren — unter Umständen den Hauptanteil des Leuchtens während der Erregung mit Kathodenstrahlen ausmacht, wurde schon geschlossen aus dem Leuchten von Phosphoren mit wenig Metall und solchen mit verschiedenem *d*- und *m*-Leuchten.

Außer durch die großen sekundärstrahlenden Querschnitte der Zentren[1]) erklären sich damit auch die hohen Ökonomiekoeffizienten des Leuchtens während der Bestrahlung, wie sie von Hrn. Lenard bei der quantitativen Untersuchung der Energieverhältnisse bei der Erregung der Phosphore mit langsamen Kathodenstrahlen gefunden wurden[2]), trotzdem das Füllmaterial seinem Anteil in Phosphor nach den größten Teil der Kathodenstrahlenergie hätte wegnehmen müssen.

α) Unmittelbare Wirkung der primären Kathodenstrahlen bei der leuchtenden Tilgung

Ein unmittelbarer Einfluß der primären Strahlen auf die Tilgung bei Kathodenstrahlen läßt sich leicht abschätzen. Neben Erregung der Zentren, Auslösung von Sekundärstrahlung und Wellenstrahlung können die primären Kathodenstrahlen auch unmittelbar leuchtende Tilgung bewirken bei ihrer Absorption im erregten Emissionskomplex. Doch können dieselben Wirkungen bei $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit primär auch den Sekundärelektronen zugeschrieben werden, und deren Zahl ist außerordentlich viel größer als die der primären (vgl. *β*).

Die primären Kathodenstrahlen kommen daher wohl weniger unmittelbar als vielmehr durch ihre Sekundärstrahlerregung im Phosphor zur Wirkung.

β) Einfluß der sekundären Kathodenstrahlen auf die leuchtende Tilgung

Für die Wirkung der Sekundärstrahlen ist maßgebend deren Menge und Geschwindigkeit.

Die Menge der sekundären Kathodenstrahlen übertrifft die der primären. Die hier in Betracht kommende volle[3]) totale Sekundärstrahlung S_0 beträgt z. B. in Luft wohl über 600. Die

1) P. Lenard, Heidelb. Akad. A. 5. S. 38. 1912.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. S. 462ff. 1903. Neuere Messungen von Hrn. W. Ernst im Radiolog. Inst. ergaben kleinere, aber immer noch auffallend hohe Ökonomiekoeffizienten.

3) Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. 80. S. 207. 1926.

Trägerbildungsspannung liegt bei manchen Gasen im allgemeinen nahe bei 11 Volt. Wesentlich niedriger ist sie bei Stoffen von der Struktur der Phosphore. Für einige Stoffe, die bei der Herstellung von Phosphoren Verwendung finden, liegen Messungen der Trägerbildungsspannung vor. Sie beträgt bei K, Rb, Ba unter 7 Volt[1]), für Ca rund 6 Volt, für S rund 5 Volt.[2]) Kleine Trägerbildungsspannungen für das komplexe Zentrenmolekül zeigen sich bei der Leitfähigkeitsänderung der Phosphore beim Hitzeaustreiben.[3]) Die Geschwindigkeit der Oberflächensekundärstrahlung ist bei den angewandten Primärgeschwindigkeiten bis zu 16 Volt gemessen. Im Inneren der Phosphore ist die Sekundärgeschwindigkeit wegen der Verringerung der Abtrennungsarbeit infolge der durch die Struktur der Phosphore bedingten Auflockerung der Atomfelder allgemein etwas größer anzunehmen.

Bei der zur Auslösung von Lichtemission im sichtbaren Gebiet erforderlichen relativ geringen Energie dürfte wohl der größte Teil der Sekundärstrahlung für die Tilgung mit Lichtemission in Betracht kommen.

e) Ursachen der Nachwirkung des *u*-Prozesses

Das Auftreten von Nachwirkung beim *u*-Prozeß ist gemäß der Vorstellung über die leuchtende Tilgung als herrührend zu betrachten von langsamen Kathodenstrahlen, die auch nach Schluß der Bestrahlung noch im Phosphor vorhanden sind. Nachwirkungserscheinungen in mehr oder weniger vollkommenen Dielektriken, wie sie auch die Phosphore darstellen, nach Bestrahlung mit Kathodenstrahlen sind schon öfter beobachtet als Änderung der Leitfähigkeit nach der Bestrahlung. Hierher gehört die Ermüdung von festen Kondensatoren nach längerer Bestrahlung.[4]) Ein besonderer Fall ist von Hrn. Lenard beobachtet. Bei der Untersuchung der aktinodielektrischen Wirkung an Phosphoren zeigten mit Kathodenstrahlen bestrahlte Präparate auch nach der Bestrahlung vergrößerte lichtelektrische Wirkung.[5]) Nach den

1) P. Lenard, „Quantitatives". S. 153.

2) Mohler, Foote, Stimson, Bur. of Standards 15. 1919.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. 70. S. 403. 1923.

4) A. Becker, Ann. d. Phys. 12. S. 124. 1903; 13. S. 394. 1904; O. Eisenhut, a. a. O.

5) P. Lenard u. Sem Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 488. 1909.

Versuchsbedingungen ist die nächste Erklärung die, daß durch die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen Leitfähigkeitsänderung mit Nachdauer hervorgerufen wurde.

Wesentlich für das Vorliegende ist, daß die Leitfähigkeitsänderung und ihre Nachwirkung bei Phosphoren bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen von Elektronen verursacht wird.[1])

Für die Nachwirkung der leuchtenden Tilgung ergibt sich folgende Vorstellung. Die von Licht oder Kathodenstrahlen freigemachten Elektronen geringer Geschwindigkeit werden zum Teil im Phosphor in instabiler Weise festgehalten. Dieser Zustand dauert nach der Bestrahlung noch an. Durch die Wärmebewegung werden die lose festgehaltenen Elektronen abgetrennt. Sie können dann bei genügender Geschwindigkeit erregte Zentren, auf welche sie treffen, leuchtend tilgen.

Bei tiefer Temperatur ist zunächst ein längeres Festgehaltensein der Elektronen zu erwarten wegen der geringeren Wärmebewegung, wie es auch den Beobachtungen entspricht. Andererseits muß auch die Intensität der Nachwirkung eine größere sein, weil die Wahrscheinlichkeit, daß ein erregtes Zentrum von einem Elektron getroffen wird, bei tiefer Temperatur größer ist, da infolge der Vergrößerung der Zentrendauern in der Kälte nach voller Erregung mehr erregte Zentren vorhanden sind als bei Zimmertemperatur.

6. Chemische Beständigkeit der Phosphorzentren

Gelegentlich der Versuche über den Nachweis von Erdalkalioxyd in Sulfidphosphoren wurde versucht, das Oxyd durch vorsichtige Behandlung des Phosphors mit Wasser zu zerstören. Obwohl dabei immer Schwefelwasserstoff entwickelt wurde, leuchteten so behandelte Proben nicht merklich schlechter als vorher. Daher wurde noch weiter gegangen, der Phosphor wurde 8 Min. lang in Wasser gekocht. Danach wurde filtriert und der Phosphor auf dem Filter auf einer Asbestplatte mit untergestellter Flamme getrocknet. Diese Behandlung konnte CaSBiα-Phosphor viermal, CaOBiα-Phosphor zweimal vertragen bis zur Vernichtung des Nachleuchtens.

Diese große chemische Beständigkeit der Phosphore dürfte ihren Grund in der Zentrenkonstitution haben. Der Einfluß der Größe auf die Zerstörbarkeit der Zentren wurde etwas

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 78, S. 127. 1923.

näher untersucht durch die Vergleichung der Zentrenverteilung auf die verschiedenen Größen vor und nach dem Zerstören. Da die Dauer parallel geht mit der Größe der Zentren bei festgehaltener Phosphortemperatur, konnte dies leicht geschehen durch die Aufnahme der entsprechenden Abklingungskurven. Zur Zerstörung wurde der Phosphor in Wasser mit 1—2 Proz. konzentrierter Salpetersäure gekocht, wobei starke Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat. Danach wurde filtriert und wie oben erwähnt getrocknet. Die Abklingung vom voll erregten Zustand aus vor und nach dem Zerstören ist für einen Phosphor in der Tab. 9 angegeben. Erregt wurde mit der offenen Hg-Lampe.

Tabelle 9

Chemische Beständigkeit der Zentren verschiedener Größe
CaSBi α 1,0-n.

Zeit nach Erregung	Lichtsumme des Phosphors unzerstört	zerstört	Lichts.-Verhältnis zerstört/unzerstört
10 Sek.	239	197	0,82
10 Min.	131	117	0,89

In der 4. Spalte der Tabelle ist das Verhältnis der relativen Zentrenzahlen nach und vor dem Zerstören angegeben. Dies wird für die großen Zentren (lange Abklingungszeit) größer. Daraus ist zu schließen, daß die großen Zentren chemisch beständiger sind als die kleinen. Die Temperaturbeständigkeit der Zentren zeigt das gleiche Verhalten.[1]) Eine weitere Verfolgung des hier Gefundenen lag nicht in der Absicht der vorliegenden Arbeit.

7. Zusammenfassung und Schluß

In der vorliegenden Arbeit wurde die Phosphoreszenz erregung durch mittelschnelle Kathodenstrahlen näher untersucht.

Die Beobachtung der Emission der Phosphore zeigte, daß durch Kathodenstrahlen keine neuen Banden erregt werden; dagegen sind die relativen Intensitäten der Banden bei Erregung mit Kathodenstrahlen oft sehr verschieden gegenüber der Erregung mit Licht. Die Lage der Banden ist die gleiche bei Erregung mit Licht und mit Kathodenstrahlen. Beides ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen Hrn.

1) H. Kuppenheim, a. a. O.

Lenards. Auch das Temperaturverhalten der Dauer- und Hitzebanden ist dasselbe. Dagegen speichern Kältebanden bei Kathodenstrahlen und bei kurzwelligem Licht bei gewöhnlicher Temperatur, also *im oberen Momentanzustand noch auf*. Als notwendig für dieses neuartige Verhalten wird eine große Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons beim Verlassen des Metallatoms angesehen. Aus dem hier gefundenen Verhalten der Kältebanden ist zu schließen, daß *d*-Zentren, deren oberer *m*-Zustand bei nicht allzu hoher Temperatur liegt, in diesem Zustand nicht ohne weiteres als zerfallen angesehen werden dürfen, sie brauchen nur ihre Erregungsfähigkeit durch relativ langwelliges Licht verloren zu haben.

Das *m*-Leuchten aller Banden tritt bei Kathodenstrahlen von tiefer bis zu hoher Temperatur auf. Nahe gleichzeitig verschwindet es bei den Sulfidphosphoren erst in der Nähe der Rotglut.

Die quantitative Verfolgung der *durch Kathodenstrahlen an CaSBiα erregten Lichtsumme* ergab diese *kleiner als die mit Licht erregte*. Es wurde eingehend gezeigt, daß der Fehlbetrag an Kathodenstrahllichtsumme nicht Auslöschungswirkung des Eigenlichtes als Ursache hat, indem die Wirkung von im Phosphor selbst erzeugtem Licht und der Einfluß äußerer Bestrahlung des Phosphors mit Licht auf die Kathodenstrahllichtsumme untersucht wurde. Dabei wurde beträchtliche Selbsterregung durch das Eigenlicht des Phosphors während der Kathodenbestrahlung und merkbare Erregung durch das Leuchten der Luft vor dem Al-Fenster gefunden.

Weiter wird gezeigt, daß bei den benutzten Kathodenstrahlintensitäten keine Erhöhung der Gesamttemperatur des Phosphors auftrat, die den Lichtsummenfehlbetrag durch teilweises Hitzeaustreiben des Phosphors hätte erklären können.

Als Ursache einer früheren, unserem Ergebnis scheinbar entgegenstehenden Beobachtung, wonach Kathodenstrahlen die maximale Lichtsumme erregen würden, wurde Gehalt an Oxyd im Sulfidphosphor erkannt.

Die bei der Erregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen auftretende Auslöschung von Lichtsumme mußte unmittelbar den Kathodenstrahlen zugeschrieben werden.

Durch ein optisches Verfahren wird die Zentrentemperatur während der Kathodenbestrahlung gemessen und als unverändert gefunden. Die Auslöschung durch Kathodenstrahlen

besteht nicht in Ausleuchtung. Zum gleichen Ergebnis führt der Vergleich der Energie der benutzten Kathodenstrahlen mit der für die Ausleuchtung durch Licht notwendigen. Die *Auslöschung durch Kathodenstrahlen* ist als *Tilgung* anzusehen.

Der von Hrn. Lenard bei Licht und bei Kathodenstrahlen gefundene *u*-Prozeß wurde in Parallelversuchen mit Kathodenstrahlen und mit kurzwelligem Licht weiter verfolgt mit dem Resultat der völligen Gleichheit des durch kurzwelliges Licht und durch Kathodenstrahlen erregten kurzen Leuchtens der Phosphore. Der *u*-Prozeß zeigte sich dabei in seiner Dauer und Intensität temperaturabhängig.

Weitere Beobachtungen über den *u*-Prozeß an Phosphoren mit verschieden starkem *m*-Leuchten führten zur Sicherstellung der *Identität der d- und u-Zentren*, die schon füher von Hrn. Lenard aus dem gleichen Temperaturverhalten vermutet worden war.

Der *u-Prozeß* spielt sich also *an den d-Zentren* ab und *besteht in deren fortwährender Erregung und Abklingung*. Er entspricht seinem Wesen nach der gemäß den Vorstellungen Hrn. Lenards zu erwartenden *Tilgung mit Lichtemission*, die dann auftritt, wenn ein durch die Bestrahlung aus irgendeinem Teil des Phosphormaterials ausgelöstes Elektron mit genügender Energie einen erregten Emissionskomplex trifft. Ihr Ergebnis ist der beobachtete Fehlbetrag von Kathodenstrahllichtsumme wegen der schnell abklingenden und daher nicht mitzumessenden *u*-Emission.

Leuchtende Tilgung findet *auch* statt bei der Bestrahlung der Phosphore *mit kurzwelligem Licht*.

Das Auftreten von Tilgung, in der Hauptsache von sekundären Kathodenstrahlen verursacht, gestattet eine zwanglose Erklärung aller bei der Erregung der Phosphore mit Kathodenstrahlen gemachten Beobachtungen:

Kathodenstrahlen können bei Sulfidphosphoren keine maximale Lichtsumme erregen, da infolge der leuchtenden Tilgung ein Teil der Zentren am Schlusse der Bestrahlung schon abgeklungen ist.[1])

Das Lichtsummenverhältnis L_k/L_i muß unabhängig sein von der Temperatur des Phosphors während der Bestrahlung,

1) Ob bei Oxydphosphoren maximale Erregung eintritt, wäre noch genauer zu untersuchen.

da die Sekundärstrahlung, die Hauptursache der Tilgung durch Kathodenstrahlen, temperaturunabhängig ist.

Die Menge und die Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen kann von Präparat zu Präparat je nach der Herstellungsweise verschieden sein. Damit erklärt sich die Schwankung des Verhältnisses L_k/L_λ zwischen 0,74 und 0,85 für CaSBiα. Das Verhältnis L_k/L_λ ist nicht abhängig von der Intensität der Kathodenstrahlen. Die Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärstrahlung, die hauptsächlich den Wert von L_k/L_λ bedingt, ist in der Tat keine Funktion der Primärintensität. Erregung und Tilgung stehen immer im selben Verhältnis zueinander.

Die Konstanz des Lichtsummenverhältnisses L_k/L_λ für alle Zentrengrößen besagt, daß immer derselbe Bruchteil der verschiedenen Zentrengrößen leuchtend getilgt wird.

Bei hoher Temperatur zeigen Phosphore ein ganz besonderes Verhalten bei ihrer Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen, indem mit abnehmender Wellenlänge des erregenden Lichtes dieses Verhältnis dem unter sonst gleichen Bedingungen für die Erregung mit Kathodenstrahlen gemessenen sich nähert.

Der mittlere Einfluß der primären und sekundären Kathodenstrahlen auf die leuchtende Tilgung wird erörtert. Die Temperaturabhängigkeit der Dauer und Intensität des u-Prozesses läßt sich aus dem Wesen der leuchtenden Tilgung erklären.

Die gefundene leuchtende Tilgung bei Kathodenstrahlen und bei kurzwelligem Licht bildet eine Bestätigung der Grundanschauung über den Vorgang der Lichtemission und der lichtelektrischen Auffassung der kurzwelligen Tilgung.

Als Nebenresultat der vorliegenden Arbeit ergibt sich eine auffallend große *chemische Beständigkeit der Phosphorzentren, die von deren Größe abhängt.*

Für die Anregung zur vorliegenden Arbeit, für das stete Interesse und die mannigfachen Ratschläge bei deren Durchführung möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. P. Lenard meinen herzlichsten Dank aussprechen. Weiter danke ich den Herren Privatdozenten Dr. R. Tomaschek und Dr. E. Rupp, die mir mit ihrem Rate jederzeit zur Verfügung standen.

(Eingegangen 12. Mai 1926)

2. *Registrierbeobachtungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau;* *von G. Hoffmann*

In einer Reihe von Schritten[1]) habe ich eine Spezialapparatur entwickelt, mit der es gelingt, schwache Ionisationen mit einer gegen das übliche Verfahren erheblich gesteigerten Genauigkeit zu messen. In dem Streben bei Untersuchung schwach radioaktiver Substanzen den Reststrom des Ionisationsraumes möglichst zu reduzieren und von äußeren Einflüssen unabhängig zu machen, umgab ich das Ionisationsgefäß mit einem zunächst nur 3 cm starken Bleipanzer. Die überraschend starke Wirkung dieses Panzers, die anzeigte, daß ein sehr wesentlicher Teil der gleichförmigen $\beta\gamma$-Ionisation durch äußere Strahlung bedingt war, führte dazu, die Apparatur auf die Probleme der durchdringenden Strahlung anzuwenden. Über Messungen mit einem 12 cm Bleipanzer wurde im Januar vergangenen Jahres berichtet.[2]) Die Untersuchungen wurden weiter ausgedehnt bis zu Panzerungen mit 32 cm Blei; über die hiermit erzielten Ergebnisse wurde ein vorläufiger Bericht auf der Danziger Physikertagung gegeben.[3]) Ich habe seitdem die Zahl der Beobachtungen erheblich vergrößert und besonders auch die Messung der Absorption der Radiumstrahlung innerhalb des Bleipanzers, deren genaue Kenntnis für die Frage der Herkunft der Strahlung von grundlegender Bedeutung ist, zu Ende geführt.

Der Versuch, durch die besondere hier angewandte Methode für die Lösung der Probleme der durchdringenden Strahlung möglichst exakte experimentelle Grundlagen zu schaffen, wird gleichzeitig eine Prüfung, wie weit es auf dem eingeschlagenen

1) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. 62. S. 738. 1920; Ztschr. f. Phys. 7. S. 254. 1921; Phys. Ztschr. 24. S. 475. 1923; Ztschr. f. Phys. 25. S. 177. 1924.

2) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 26. 40. 1925.

3) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 26. 669, 1925.

Wege bisher gelungen ist, in der Messung kleinster Ströme und schwächster Ionisationen vorwärts zu kommen, eine Aufgabe, die für die Fortschritte auf verschiedensten Gebieten der Physik von Bedeutung ist. Bei diesen Problemen der Mikroelektrometrie hat sich herausgestellt, daß sich die Aufgabe der Messung kleiner Elektrizitätsmengen und ihrer Änderung, wenn die in Frage kommenden Leiter völlig im Vakuum liegen und die Isolatoren durch ein Kompensationsverfahren vor jeder stärkeren Beanspruchung bewahrt bleiben, mit einer sehr erheblichen Meßgenauigkeit durchführen läßt. Bei der Messung schwächster Ionisationen dagegen, einem Problem, daß namentlich auch für die Röntgenphysik wichtig ist, bleibt eine merkliche Schwankung übrig, deren Herkunft noch weiter aufzuklären bleibt. Immerhin kann auch hier eine nicht unbeträchtliche Ausdehnung des Meßbereiches erzielt werden.

Im praktischen Fall wird man stets zur Prüfung und Eichung der ganzen Apparatur von der evakuierten Anordnung ausgehen und dann erst zu Ionisationsmessungen fortschreiten. Entsprechend stelle ich daher einen Abschnitt über die elektrometrische Messung schwacher elektrischer Ströme im Vakuum voran. Daraus ergibt sich dann leicht die Anwendung auf das spezielle Höhenstrahlungsproblem.

I. Ströme im Vakuum

1. *Allgemeiner Aufbau.* In der Schaltskizze Fig. 1 sind die wesentlichen Apparaturteile schematisch zusammengestellt. Der Beobachtungsraum I ist mit dem Elektrometerraum III durch das Zwischenstück II verbunden. I ist so gezeichnet, wie es der Messung für Höhenstrahlung entspricht. Die 3 Räume sind gegeneinander luftdicht abgeschlossen. Das Elektrometer (III) ist so abgedichtet, daß ein gutes Vakuum tagelang praktisch konstant ist. Das Zwischenstück II ist aus kurzen dicken Messingrohrstücken aufgebaut unter Zwischenschaltung von Gummischeiben; auf diese Weise besitzt I eine gewisse Beweglichkeit gegen III, was bei dem großen und schweren Metallkörper von I aus mechanischen Gründen unbedingt erforderlich ist.

In II ist eine Schraubverbindung angeordnet, mit der die zentrale Auffangelektrode in I mit dem Elektrometer elektrisch

vereinigt wird. Diese Verbindung wird nach dem Zusammensetzen der Apparatur durch eine seitliche, luftdicht verschließbare Öffnung in der Hülle von II betätigt. Das Vakuum in II wurde während der Messungen durch eine ständig langsam rotierende Gaede-Quecksilberpumpe aufrecht erhalten. Dabei war zwischen Pumpe und II ein Wattefilter vorgeschaltet zum Abfangen von Ionen aus der Pumpe.

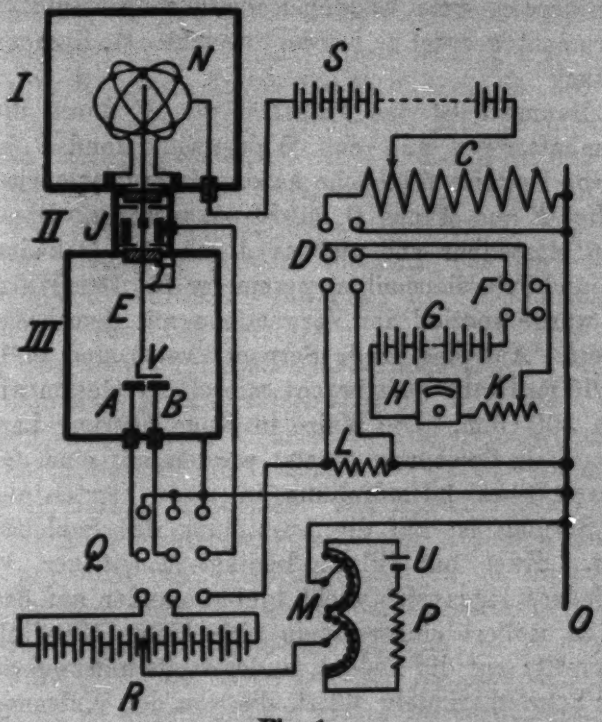


Fig. 1

2. *Elektrische Anordnung.* In Ruhestellung liegen die Duanten *A, B* des Elektrometers (vgl. Fig. 1) über die dreipolige Quecksilberwippe *Q* auf *O*-Potential. Durch eine (nicht gezeichnete) elektromagnetische Druckknopfsteuerung wird vom Beobachtungsplatz aus der in das Elektrometer eingebaute Erdungskontakt *T* gelöst und mit dem gleichen Stromstoß die etwas träger umschlagende Wippe *Q* in Arbeitsstellung gebracht. *A* und *B* sind dann mit der aus Cadmium-Normalelementen bestehenden Batterie *R* verbunden. Ein Stromstoß in entgegengesetzter Richtung würde wieder Ruhestellung herbei-

führen. Das Potential von R gegen Erde ist durch M, U, P in Abstufung von 0,01 Volt einstellbar [M Zwei-Dekaden-kurbelwiderstand (11000 Ohm), U Dauerstromakkumulator[1]), P 10000 Ohm]. M wird so einreguliert, daß in Arbeitsstellung zu Beginn der Messung das Elektrometer sich an passender Stelle der Skala einstellt, ferner kann durch Weiterschaltung von M das Instrument in die Nähe der Ausgangslage zurückgebracht werden, wenn Ladungen übergegangen sind, ohne daß das Instrument geerdet zu werden braucht. (1. Kompensationsvorrichtung).

Im Raume I ist das Potential von N durch die Akkumulatorenbatterie S und den Walzenwiderstand C bestimmt. C wird von Batterie G (gleiche Akkumulatorentype wie U) über Umschalter F und Wippe D mit Strom versorgt. Dieser Strom ist genau einstellbar und meßbar durch Drei-Dekaden-Widerstand K und Präzisionsmilliamperemeter H. Der Walzenwiderstand C wurde speziell zur Verwendung mit dem Elektrometer konstruiert. Auf eine große Serpentinwalze sind in 100 Windungen 60 m Draht aufgebracht mit einem Gesamtwiderstand von etwa 300 Ohm. Die Walze in Kugellagerung kann durch ein Uhrwerk in Bewegung gesetzt werden mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Umdrehung in einer Viertelstunde. Besondere Sorgfalt ist auf die Ausbildung des Schleifkontaktes verwandt. Zwei mit Platin-Iridium-Endstücken versehene Tombakfedern legen sich dicht hintereinander auf den Draht. Diese sind isoliert eingesetzt in eine kleine Metallplatte, die sich einerseits auf die Federn, andererseits mit zwei Schneiden auf zwei Schraubspindeln stützt, die von der Walzenachse mit Zahnradübertragung so gedreht werden, daß eine ganz stoßfreie Kontaktführung unter gleichmäßigem Druck — allein durch die Schwere der Metallplatte bedingt — erreicht wird. Bei Sauberhaltung unter Verwendung von Petroleum hat dieser Walzenwiderstand nie zu Störungen Veranlassung gegeben. Ist der Kapazitätskoeffizient von N gegen die Auffangelektrode gemessen, so kann man entweder durch ruckweises Vordrehen

1) Type Accomet II der Akkumulatoren-Fbr.-A.-G. Abt. Varta, Berlin, die im Eisenbahnbetriebe für Ruhestromanlagen verwandt wird. Kapazität 40 Amp.-St.; max. Strom 0,5 Ampere. Bedarf nur halbjährlicher Aufladung.

der Walze bestimmte Ladungen, oder durch gleichmäßiges Vordrehen mit Uhrwerk bestimmte Ströme influenzieren.[1]) (2. Kompensationsvorrichtung).

Durch Umlegen der Wippe D kann aber G über H, K, F auch den Widerstand L (1—10 Ohm) mit Strom versorgen. Es entsteht dann über Wippe Q am Influenzierungsring J eine genau abgeglichene Spannung, durch die ebenfalls Ladungen erzeugt oder kompensiert werden können. (3. Kompensationsvorrichtung).

Unter diesen drei Kompensationsvorrichtungen ist 1. insofern keine exakte Nullmethode, als bei Zurückbringen des Elektrometers in die Ausgangslage durch passende Regulierung von M zwar die Potentialdifferenzen von A und B gegen das Elektrometersystem V wieder die ursprünglichen Werte annehmen, V selbst aber einen anderen Wert beibehält, so daß die Isolatoren mit Spannung belastet bleiben. Die Vorrichtung ist aber erforderlich zur Einregulierung der Ausgangslage des Elektrometers, wie oben bemerkt.

Von den beiden Kompensationsvorrichtungen 2 und 3, die ihrem Wesen nach ganz identisch sind, ist 3 mit der Benutzung des Influenzierungsringes J auch in früheren Arbeiten[2]) zur Eichung der Apparatur auf Ladungen verwandt worden. Daher könnte 2 überflüssig erscheinen. Der Kapazitätskoeffizient von J gegen die Mittelelektrode ist aber mit Absicht relativ klein gehalten, um nicht unnötige Kapazitäten in die Anordnung zu bringen. Ist nun, durch die übrige Versuchsanordnung bedingt, ein anderer influenzierungsfähiger Körper vorhanden, — in unserem Falle N —, der einen größeren Kapazitätskoeffizienten besitzt, so ist es zweckmäßiger, diesen zu verwenden, um mit möglichst geringer Spannung möglichst viel Ladung kompensieren zu können. Die Faktoren der einzelnen Kompensationsvorrichtungen gegeneinander lassen sich in leicht ersichtlicher Weise mit jeder gewünschten Genauigkeit — auf Promille genau — bestimmen.

---

1) Diese Anordnung ist die technisch weiter entwickelte Form einer Methode, auf deren prinzipielle Bedeutung für die Elektrostatik F. Harms mit Nachdruck verwiesen hat. F. Harms, Elster-Geitel-Festschrift 1915. Anhang.

2) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 15. S. 360. 1914; Elster-Geitel-Festschrift, 435. 1915.

Mißt man die Kapazität in cm, die Spannungen in Millivolt mV, so erhält man die Ladung zunächst in mVcm [1 mVcm = 6984 = rund 7000 EQ. (elektrische Elementarquanten)]. Beim Übergang zu einheitlichem Maßsytem ist die Kapazität zu rechnen in $\mu\mu$F (1 $\mu\mu$F = 0,9 cm) und 1 mV$\mu\mu$F = 10^{-15} Coulomb = 6285 EQ.

3. *Kontrollmessungen.* Sind die notwendigen Bedingungen in der Apparatur erfüllt, saubere und sichere Kontakte, ausgeruhte Akkumulatoren und Normalemente, gute Temperaturkonstanz innerhalb weniger Zehntel Grade, ladungs- und nachwirkungsfreie Isolatoren, so zeigt das Instrument bei gut evakuierter Anordnung nach Aufhebung der Erdung T und Anlegen der Spannung über die Wippe Q in der ersten Viertelstunde einen etwas stärkeren Gang, der dann in einen stundenlang sehr gleichförmigen Gang von wenigen mm im Lauf eines Tages übergeht. Dieser Gang ist auf langsam abklingende Nachwirkung im Bernstein zurückzuführen und auch der anfänglich stärkere Gang ist durch die Isolatoren bedingt. Da die Spannungen durch die Wippe Q nicht absolut gleichzeitig angelegt werden, so werden, wenn auch nur für Bruchteile von Sekunden, einige Millionen EQ. auf der Mittelelektrode vorhanden sein und entsprechend dann einige Tausend EQ. Nachwirkung sich ausgleichen. Ferner ist aber auch Konstanz der Vakua erforderlich für Instrumentruhe. Läßt z. B. in II das Vakuum einige Millimeter nach, und wird dann durch Betrieb der Pumpe das Vakuum wieder hergestellt, so zeigt sich eine deutliche hin- und wieder zurückgehende Bewegung des Elektrometers. Dieser Effekt bedarf noch näherer Untersuchung. Es handelt sich wahrscheinlich um chemische Reaktionen zwischen Gas und Metalloberfläche, die das Elektronengleichgewicht beeinflussen.

Der Walzenwiderstand (C) wurde mit einem Präzisionswiderstandsatz verglichen, der Widerstand pro Umdrehung (U) erwies sich innerhalb der Ablesegenauigkeit von $^1/_{400}$ U als konstant = 3,010 Ohm.

Zur Untersuchung der Elektrometerempfindlichkeit in verschiedenen Teilen der Skala wurden zusammengehörige Stellungen von Walzenwiderstand und Elektrometereinstellung aufgenommen. Das Elektrometer war bei diesen Messungen

isoliert und durch Influenz über N durch Bewegung von C beeinflußt. (I evakuiert). Der Widerstand C war hierbei mit 25,0 mA belastet. Skalenabstand 1850 mm. Hilfsspannung AB = 14 Normalelemente. So ergab sich

Tabelle 1

Stellung des Walzenwiderstandes	94,00	95,00	96,00	97,00	98,00	99,00
Elektrometereinstellung S in mm	39,0	105,7	168,5	230,2	291,0	351,0
Für 1 Umdrehung (U) ΔS . .	66,7	62,8	61,7	60,8	60,0	

Der für die Registrierungen später benutzte Skalenabschnitt von $S = 100$ bis 300 zeigt nur geringe Abweichung von der Linearität. Die Bestimmung der Empfindlichkeit gab folgende Werte:

30,0 mA mit abwechselnder Stromrichtung an L angelegt (L = 5,00 Ohm) gaben influenzierend über J folgende Einstellungen:

Tabelle 2

J	S			U	ΔS
	1	2	Mittel		
0	230,0	230,2	230,1	97,00	
−	162,2	162,3	162,25	95,89	1,105
0	230,1	230,0	230,05	96,99	
+	297,5	297,2	297,35	98,10	1,105
0	230,2	230,1	230,15	97,00	

(Erste Spalte: Stromrichtung, die drei nächsten Spalten: zwei unmittelbar aufeinanderfolgende Meßreihen und die Mittelwerte, fünfte Spalte: die zugehörigen U-Werte entsprechend der vorangegangenen Aichung.)

Die letzte Spalte — Differenz der U-Werte — zeigt die Exaktheit, mit der sich Influenzierungsmessungen im Vakuum ausführen lassen.

Die Empfindlichkeiten berechnen sich dann wie folgt:

Die über L an J influenzierend wirkenden 150 mV ergeben, weil der Kapazitätsfaktor des Influenzierungsringes entsprechend früheren Messungen zu 0,523 $\mu\mu$F bestimmt war, eine influenzierte Elektrizitätsmenge von

$$150\ \text{mV} \cdot 0{,}523\ \mu\mu\text{F} = 78{,}5 \cdot 10^{-15}\ \text{Coulomb} = 493000\ \text{EQ}.$$

Dieser Elektrizitätsmenge entsprechen 1,105 U bei 25,0 mA

Walzenstrom und wir erhalten für die Walzenwiderstandskonstante:

1 U, 1 mA entspricht 17850 EQ.

Der Kapazitätskoeffizient von N berechnet sich zu 0,937 $\mu\mu$F.

Wurde die Walze von dem angebrachten Uhrwerk gedreht, dessen Antriebsgeschwindigkeit 0,001048 U/sec war, so influenzierte ein Walzenstrom von 1 mA einen Strom von 18,60 EQ./sec.

Aus den mitgeteilten Zahlen berechnet sich ferner mittlere Elektrometerempfindlichkeit in dem benutzten Bereich

$$1\ \text{mm} = 7175\ \text{EQ.};$$

ein Gang von 1 mm/Min. entspricht 119,5 EQ./sec.

Um ein Bild von der Genauigkeit zu geben, die mit der eben beschriebenen Meßanordnung bei der Beobachtung von kleinen Strömen im Vakuum erzielt werden kann, sei folgende Meßreihe mitgeteilt.

Raum I und II über Wattefilter an dauernd rotierende Gaede-Quecksilberpumpe angeschlossen. 10^h 15′ Elektrometer an Spannung gelegt. Walze C mit 3,0 mA belastet und durch Uhrwerk gedreht. Registrierung der Elektrometerbewegung in üblicher Weise. Die Ausmessung des Kurvenblattes ergab folgende Werte:

Tabelle 3

t	S	U	ΔU	EQ./sec
11^h	136,8	95,495		
12^h	166,3	95,965	0,470	58,3
1^h	194,4	96,421	0,456	56,5
2^h	222,8	96,880	0,459	56,9
3^h	250,0	97,325	0,455	56,4
[3^h]	149,4	95,696		
4^h	177,5	96,146	0,450	55,8
5^h	205,1	96,593	0,447	55,4
6^h	232,5	97,038	0,445	55,2
7^h	259,8	97,486	0,448	55,6

Die Breite der Lichtmarke beträgt etwa 1 mm, der Intensitätsabfall an den Seiten ist aber so plötzlich, daß es bei Markierung mit scharfem Bleistift leicht gelingt, die Position auf 0,1 mm genau festzulegen. Durch Mittelwertsbildung mit Bleistiftmarkierung gelingt es auch leicht, die durch Erschütterungen bedingten Schwankungen der Position, die bis $^1/_2$ mm Abweichung gehen können, auszugleichen. Aus den zu

vollen Stundenzahlen gehörigen S-Werten in der Tab. 3 sind die zugehörigen U-Werte nach der in Tab. 1 mitgeteilten Eichung umgerechnet, und aus den Stundendifferenzen ΔU sind in der letzten Spalte die Stromwerte im Stundenmittel angegeben. Die Temperatur fiel in der Registrierzeit von 11^h morgens 6,00° im Lauf der ersten Stunde auf 5,90°, sank dann gleichmäßig weiter und erreichte abends 7^h den Wert 5,85°. Der Raum war ungeheizt und wurde nur möglichst kurze Zeit zur Kontrolle betreten. Der Gang des Uhrwerkes zum Antrieb der Walze war innerhalb $^1/_4$ Proz. konstant. An N lag eine Spannung von 30 Volt. Um 8^h wurde durch Anlegen einer geeigneten kleinen Spannung an J die Lichtmarke um etwa 100 Skalenteile zurückgeschoben. Die EQ./sec Zahlen zeigen einen anfangs stärker, dann langsamer abfallenden, schließlich ziemlich gleichförmigen Strom. Der anfangs stärkere Abfall zeigt das Abklingen von Nachwirkungserscheinungen vom Anlegen der Spannung an das Instrument. Später ist aber die Abweichung der einzelnen Messungen vom Mittelwert kleiner als 0,6 EQ./sec. Es entspricht 0,6 EQ./sec einem Strom von $1 \cdot 10^{-19}$ Ampere.

II. Ionisationsströme

4. Füllt man bei der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Apparatur den Raum I mit einem Gas, so erhält man Ionisationsströme, die sich in bekannter Weise in gleichförmige $\beta\gamma$-Ionisation und α-Stöße trennen lassen. Zur Füllung wird Kohlensäure benutzt, einer Druckbombe entnommen und durch eine Wattevorlage filtriert. Es ist wichtig, zwischen Wattefilter und Raum I möglichst kurzes und sorgfältig gereinigtes Leitungsrohr zu verwenden. Schaltet man überhaupt kein Wattefilter in die Leitung, so erhält man in I einen relativ starken Anfangsstrom, der zu seinem Abklingen über eine Stunde braucht und zeigt, daß viele schwer bewegliche Ionen und Staubteilchen in I hineingebracht sind. Ist das Wattefilter dicht vor das Gefäß geschaltet, so wird dieser Strom fast ganz unterdrückt. Außerdem zeigt sich auch, daß hierdurch die Restaktivität — Zahl der α-Teilchen pro Stunde — im Sinne möglichster Kleinheit günstig beeinflußt wird.

Wird nun eine Dauerregistrierung in Gang gesetzt, so kann durch richtiges Abgleichen eines Kompensationsstromes

in dem vom Uhrwerk gleichmäßig weiter gedrehten Walzenwiderstande C erreicht werden, daß die Apparatur stundenlang keiner Wartung bedarf und der Lichtzeiger innerhalb der Breite des Registrierpapiers (200 mm) bleibt. Die Trommel des Registrierapparates (Trommelumfang etwa 500 mm) wurde von dem gleichen Uhrwerk, das den Walzenwiderstand bewegt, durch Zahnradübertragung in etwa 110 Minuten einmal herumgedreht. Von einem anderen Uhrwerk wurden durch Unterbrechung des Lichtstromes Stundenmarken und Minutenmarken gegeben, letztere zusammengesetzt aus eins, zwei oder drei Einzelmarken, so daß es möglich war, auch wenn die Kurven bei längeren Registrierungen sich mehrfach kreuzten, die zeitliche Zuordnung sicher zu erkennen.

Bei der Verwertung des erhaltenen Kurvenmaterials kann man erstens so verfahren, daß Stücke aus den Linienzügen ausgesucht werden, bei denen möglichst lange Strecken zwischen zwei α-Teilchenionisationen liegen. Aus den Neigungen ist dann unter Berücksichtigung des Kompensationsstromes leicht die Stärke der gleichförmigen Ionisation zu ermitteln. Dieses Verfahren, das bei relativ starken Ionisationen gute Messungen gestattet, gibt bei Präzisionsmessungen sehr schwacher Ionisationen, wie es die Registrierbeobachtungen der durchdringenden Strahlung verlangten, nicht ganz zuverlässige Daten. Die exakt gleichförmige $\beta\gamma$-Ionisation und die entsprechend exakt gerade Linie der Elektrometerregistrierkurve ist nicht einwandfrei zu konstatieren. Abgesehen von der durch Erschütterungen bedingten allgemeinen Rauhigkeit können α-Teilchen, die mit kürzerer Flugstrecke den Ionisationsraum passieren, kleine Ionisationsstöße hervorrufen, die als solche sich nicht mehr deutlich abheben. Eine entsprechende Unsicherheit der Neigungsbestimmung ist die Folge. Außerdem aber zeigen die Kurven gelegentlich über viele Minuten sich hinziehende Störungen. Es sind Ausbuchtungen von zuweilen mehreren Millimetern. Da die im Vakuum aufgenommenen Registrierungen unter sonst identischen Versuchsbedingungen diese Ausbuchtungen nicht zeigen, so kommen äußere Wirkungen für ihre Deutung nicht in Frage. Über lange Zeit sich hinziehende mechanische Schwankungen, Temperatureinflüsse auf Instrument und Spannungsquellen, Vorgänge im

Innern des Isolators können nicht die Ursache sein. Die Störungen treten erst auf, wenn das zu ionisierende Gas wirksam ist. Nun wird die aus einzelnen Ereignissen sich zusammensetzende $\beta\gamma$-Ionisation eine gewisse Schwankung zeigen. Hierdurch ist auch der Meßgenauigkeit eine gewisse Grenze gesetzt. Man kann aber die so bedingten Abweichungen rechnungsmäßig abschätzen. Der Effekt muß wesentlich kleiner sein und auch anders aussehen. Es bleibt meiner Meinung nach nur die Erklärung, daß gelegentlich α-Teilchenionisation an der Oberfläche des Bernsteinisolators lokale Ladungsstörungen hervorruft, die sich dann langsam ausgleichen. Hierdurch würde auch das nur seltene und unregelmäßige Eintreten der Erscheinung erklärt sein. Sollte dies der Grund sein, so wird sich durch geeignete Ausgestaltung des Isolators der Effekt herabsetzen lassen.

Um nun trotzdem die Meßresultate möglichst frei von Willkür und möglichst objektiv aus den Kurven gewinnen zu können, habe ich bei der Auswertung der Schlußregistrierungen ein zweites Verfahren eingeschlagen, das aus dem in Tab. 4 mitgeteilten Beispiel ersichtlich ist.

Für Zeiten (t), die um eine Stunde auseinanderliegen, sind aus den Kurven die Elektrometerstellungen „δ" entnommen und die Stundenbewegungen $\Delta\delta$ ermittelt. Die im Laufe der Stunde registrierten α-Stöße, unter A eingetragen, sind summiert und ihre Stundensumme (ΣA) von der beobachteten Bewegung in Abzug gebracht. Der übrigbleibende Rest, in E.Q./sec umgerechnet, ist zu dem Kompensationsstrom hinzu addiert; so sind für die gleichmäßige Ionisation 7 Stundenwerte gewonnen. Die erhaltenen Werte sind zu einem Mittelwert vereinigt, die Schwankung zur Berechnung des mittleren Fehlers des Mittelwerts benutzt. Diese von aller Willkür freie Auswertung der Registrierkurven verwendet das ganze Beobachtungsmaterial in gleichmäßiger Weise. Das Resultat ist auf einige E.Q. pro Sekunde unsicher, was bei der Größe des gemessenen Stromes etwa 1 Proz. ausmacht.

Wie die Schwankung der ΣA zeigt, sind die α-Ionisationen in den einzelnen Stunden sehr verschieden; es ist gelegentlich nötig, durch Einschaltung einer Walzendrehung mit der Hand den Lichtzeiger des Elektrometers wieder mehr in die mittlere

Tabelle 4

Registrierung Nr. 319. 19. 4. 26. 12 cm Panzer

t Zeit	S Elektrometer-Stellung mm	ΔS Elektrometer-Bewegung mm	A α-Teilchenionisationen im Lauf der Stunde, Größe in mm	Zahl der α-Teilchen	ΣA Summe der A	$B = \Delta S - \Sigma A$ in mm	B in E Q./sec	$J = J_K + B$	ΔJ
10^h	24,5								
11^h	82,0	+57,5	7,5 19,5 2,8 11,2 6,2 / 9,8 2,8 10,5 4,1	9	74,4	−16,9	−35	447	+ 5
12^h	119,5	+37,5	9,0 9,0 10,3 10,7 / 7,5 5,8 5,5	7	57,8	−20,3	−41	441	− 1
1^h	135,0	+15,5	9,8 4,8 12,2 / 7,8 6,2	5	40,8	−25,3	−52	430	−12
2^h	80,5	−54,5	2,7 10,8 / 10,2	3	23,7	−18,2	−37	445	+ 3
3^h	140,0	+59,5	2,8 13,2 6,5 10,0 12,2 / 9,7 7,0 9,5 3,0	9	73,9	−14,4	−29	453	+11
4^h	108,0	−32,0	2,0 7,5 4,0 13,5 / 3,0 8,8 9,5	7	48,3	−17,8	−36	446	+ 4
5^h	151,0	+43,0	2,0 21,2 7,5 3,0 / 10,0 5,5 13,0 4,0	8	66,2	−23,2	−47	435	− 7
				−60,0 / −62,5			Mittelwert:	442	

Kompensationsstrom $J_K = 482$ E Q./sec Spannung am N: +50 Volt.

Temperatur: Morgens 8,25°, abends 8,35°. Füllung: CO_2, Druck = 1019 mm.

$J = 442 \pm 2{,}8$ E Q./sec; mittlerer Fehler des Mittelwerts $\pm$ 0,64 Proz.

$J_{0° 760\,mm} = 338$.

$$J_{Luft,\ ccm} = \frac{338}{1{,}50 \cdot 225} = 1{,}000.$$

Stellung zu bringen, was bei der mitgeteilten Registrierung zwischen 1^h und 2^h und zwischen 3^h und 4^h geschehen ist.

III. Registrierbeobachtungen der durchdringenden Strahlung

5. *Bleipanzerung.* Es handelt sich um die Untersuchung der gleichförmigen Ionisation in ihrer Abhängigkeit von der Stärke eines um die Ionisationskammer allseitig angeordneten Bleipanzers. Es wurden bis zu 5300 kg Blei verwandt. Das Blei entstammte im wesentlichen dem Altmetallhandel und war keiner Reinigung unterworfen worden. Die Frage eines stärkeren Gehaltes an Ra D, das mit Pb isotop ist, und einer dadurch bedingten Strahlung von Ra D und Ra E spielt für die vorliegende Verwendung keine Rolle, weil die von diesen Substanzen ausgehenden weichen γ-Strahlen nur in relativ dünnen Bleischichten wirksam sein können. Über den Ra-Gehalt des Bleies wird später berichtet. Die Anlage der Panzerung ist aus der beigefügten schematischen Zeichnung Fig. 2 ersichtlich. Nachdem die große Wirksamkeit der Bleipanzerung als Schutz gegen die zeitlich variable Strahlung der Umgebung erkannt war, wurde nicht nur das Ionisationsgefäß, sondern auch das Elektrometer von einem 12 cm starken Bleipanzer umgeben, welcher nur mit den notwendigen Öffnungen für die isolierten Durchführungen und den Lichtaustritt versehen war. Die inneren Panzerungen des Ionisationsgefäßes bestanden aus speziell gegossenen und auf genaue Form abgedrehten Einzelstücken. Die innerste Panzerung war ungefähr 3 cm stark, mit der nächsten Panzerung wurden 12 cm erreicht und um diesen runden Aufbau konnte dann aus starken Bleiklötzen eine 20 cm starke Außenpanzerung aufgesetzt werden. Zum Aufbau dieser Panzerung wurden exakt gegossene Klötze benutzt $10 \times 10 \times 20$ cm. Die Gußform, mit der je zwei Klötze gegossen werden konnten, war aus sauber zugepaßten 8 mm dicken Messingplatten hergestellt, und gestattete eine sehr exakte Herstellung des Klotzes, so daß beim Zusammenbau nur sehr geringe Fugen auftraten, die noch durch geeignete Versetzung der Fugen möglichst unwirksam gemacht wurden.[1]) Die Oberdecke wurde durch starke eiserne

1) Der Publikation des Danziger Vortrages (a. a. O.) sind zwei photographische Wiedergaben dieser Panzerungen beigefügt.

Winkelschienen getragen, für die in den Bleiklötzen beim Guß entsprechende Einbuchtungen vorgesehen waren.

6. *Gang der Messung.* Mit den verschiedenen Panzerungen wurde eine große Zahl von Registrierbeobachtungen der gleichförmigen Ionisation ausgeführt. Es kam vor allem darauf an, möglichst exakt vergleichbare Messungen der kleinen Rest-

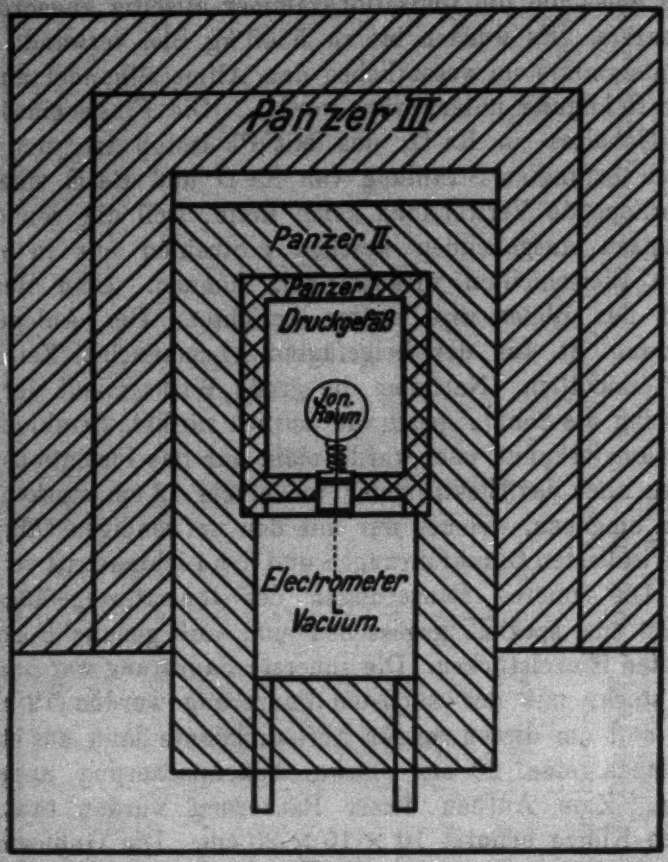


Fig. 2.

ionisation bei den starken Panzerungen zu machen. Änderungen der Empfindlichkeit des Elektrometers, die überhaupt gering waren, konnten nicht stören, da stets mit fast vollständiger Kompensation gearbeitet wurde. Dagegen mußte auf thermische und dadurch bedingte elektrische Störungen Rücksicht genommen werden. Der im Sockelgeschoß gelegene Raum wurde nicht geheizt. Änderungen der Bleipanzerung wurden

abends vorgenommen, damit die hierdurch bedingte Störung sich über Nacht ausgleichen konnte. Dann wurde morgens das Ionisationsgefäß evakuiert und nach mehrfacher Spülung mit Kohlensäure bis zu einem Druck von etwa 1000 mm Hg gefüllt, Kompensationsstrom eingestellt und Instrument an Spannung gelegt. Das Zwischenvakuum II blieb an laufender Gaedepumpe.

Nach etwa einer Stunde wurde mit der Registrierung begonnen, die 8—9 Stunden lief. Während dieser Zeit wurde der Raum nur kurz zur Kontrollierung der Anordnung und eventueller Änderung der Kompensation betreten.

7. *Wirkungsgrad des Ionisationsgefäßes.* Um die mit der vorliegenden Apparatur gemessene Größe der Ionisationsströme in Beziehung zu anderweitigen Beobachtungen setzen zu können, mußte die Größe des Ionisationsraumes experimentell bestimmt werden. Bei den Hauptregistrierungen wurde der Ionisationsraum nur begrenzt durch drei zueinander senkrechte Drahtringe (Golddraht, 0,5 mm Durchmesser). Eine Reihe von Registrierungen wurde aber außerdem durchgeführt mit einer Drahtanordnung, bei der durch zugefügte Drahtstücke der Ionisationsraum möglichst als Kugel ausgeschnitten war. In diesem Falle wurde das Volumen als Inhalt einer Kugel berechnet (268 ccm) und aus dem Verhältnis der gleichförmigen Ionisationsströme bei den beiden Drahtanordnungen unter sonst identischen Bedingungen das wirksame Volumen im Falle der Anordnung der drei Drahtringe erschlossen (225 ccm). Diese Anordnung hatte gegen die andere den Vorteil der nur etwa halb so großen Zahl von α-Stößen pro Stunde und wurde deswegen bevorzugt.

Ein Einfluß der an das Drahtnetz angelegten Spannung bei Änderung zwischen 30 und 480 Volt auf die Größe des gleichförmigen Ionisationsstromes wurde nicht gefunden, ebenso war auch kein Einfluß der Spannung auf die Konstanz der gleichförmigen Ionisation sicher konstatierbar. Ich hatte früher beobachtet, daß die schnellere Abscheidung der Ionen bei höheren Spannungen der Exaktheit der Unterscheidung zwischen α-Ionisation und gleichförmigem Gang günstig war, und wandte demgemäß mehrere 100 Volt Netzspannung an. Die später angewandte sorgfältige Reinigung des Gases im

Ionisationsraume von Staub ließ auch mit kleineren Spannungen die gleichen Resultate erzielen.

Einige Registrierungen mit verändertem Gasdruck und Vergleichsmessungen mit Luft und Kohlensäurefüllung zeigten, daß die gleichförmige Ionisation der Gasdichte proportional war, und dementsprechend wurden alle Registrierungen einheitlich auf Luft von Normaldruck und 0° reduziert.

Aus den so erhaltenen Stromwerten wurde durch Division mit dem experimentell bestimmten Volumen des Ionisationsraumes die Zahl der pro ccm und sec gebildeten Ionen abgeleitet.

Bei den Messungen von γ-Strahlenintensitäten mit verschiedenen Ionisierungsgefäßen ergibt sich bekanntlich eine Abhängigkeit der Wirksamkeit des Gefäßes auch vom Wandmaterial, da ein wesentlicher Teil der Ionisierung durch Sekundärstrahlung der Wand bedingt ist. Es ist daher zweckmäßig, das Beobachtungsgefäß zu charakterisieren durch die Ionisierungsintensität, die durch ein geeichtes Ra-Präparat bewirkt wird. Ein geeichtes Ra-Präparat, 0,936 mg Ra, ergab 140 cm über der Mitte des Ionisationsraumes aufgehängt bei Füllung mit CO_2, 985 mm Hg einen Gesamtstrom von 60500 EQ./sec.

Derartige Ströme, die für die vorliegende Apparatur als sehr stark zu bezeichnen sind, lassen sich mit großer Genauigkeit mit Kompensation in der Weise messen, daß ein Durchgang des Lichtzeigers des Elektrometers durch einen beliebigen Punkt der Skala beobachtet wird, dann durch Drehen der Walze C das Instrument durch eine unmittelbar an der Zahl der Walzendrehungen meßbare Kompensationsladung zurückgeworfen wird und dann ein zweiter Durchgang im gleichen Sinne durch denselben Skalenstrich beobachtet wird. Kompensationsladung dividiert durch Zeit zwischen zwei Durchgängen gibt die Stromstärke. Man kann zur Erhöhung der Meßgenauigkeit mehrere Durchgangsbeobachtungen unmittelbar aneinander anschließen. Sorgt man durch geeignete Betätigung der Walze dafür, daß die Elektrometerbewegung beim Durchgang stationär geworden ist, so erhält man sehr gut übereinstimmende Beobachtungsresultate.

Aus dem so gewonnenen Gesamtstrom ergibt sich bei

Reduktion auf 1 g Ra und 1 cm Abstand für Luft im Normalzustand eine Ionisierungsstärke von $3{,}54 \cdot 10^9$. Die Strahlung mußte bei diesem Versuch die Dicke des Gefäßes von 8 mm starkem Messingblech durchsetzen. Korrigieren wir für die entsprechende Absorption, so ergibt sich die Ionisierungsstärke zu $4{,}65 \cdot 10^9$. Die Zahl liegt 11 Proz. oberhalb der von Eve im freien Raum gemessenen Zahl ($4{,}0 \cdot 10^9$). Der Einfluß der Sekundärstrahlung der Wand ist also relativ gering.

Um die bei den verschiedenen Bleipanzerungen erzielten Meßergebnisse verwerten zu können, ist es notwendig, das Verhalten des Panzers gegen γ-Strahlung radioaktiver Substanzen zu untersuchen und den Einfluß eines Ra-Gehaltes des Panzers zu bestimmen.

IV. Einfluß der γ-Strahlung des Radiums auf die Ergebnisse der Messung

8. *Absorption harter γ-Strahlen.* Die Frage nach der Existenz sehr harter γ-Strahlen des Radiums ist schwer durch Absorptionsmessungen zu klären. Die älteren Messungen[1]) von Absorptionskoeffizienten der Ra C-γ-Strahlung in Blei zeigen erhebliche Abweichungen voneinander. Es sind Messungen bis zu Schichtdicken von 22 cm ausgeführt, dabei gelangten Soddy und Russell zu der Festsetzung $\mu = 0{,}50\ \text{cm}^{-1}$ für den ganzen Bereich, während Tuomikoski für sehr große Schichtdicken (15—18 cm) einen halb so großen Koeffizienten $\mu = 0{,}25$ ansetzt, für mittlere Schichtdicken (5—12 cm) mit Soddy übereinstimmend $\mu = 0{,}5$, für kleine Schichtdicken (0—1 cm) $\mu = 0{,}70$. Die Existenz harter Strahlung kann bei nicht vollständiger allseitiger Abschirmung dadurch vorgetäuscht werden, daß Sekundärstrahlung in der Umgebung entsteht und die beobachtete Wirkung durch Strahlungsenergie, die auf Umwegen ins Meßgefäß gelangt, hervorgerufen wird. Durch Einschließung des Strahlers in absorbierende Substanz von Kugelform, so daß allseitig gleiche Schichtdicken durchlaufen werden, hat A. Brommer[2]) für die γ-Strahlung des Ra C den Wert $\mu_{Pb} = 0{,}539\ \text{cm}^{-1}$ abgeleitet. Die Beobachtungen gehen bis

1) St. Meyer-E. Schweidler, Radioaktivität 1916. S. 249.

2) A. Brommer, Phys. Ztschr. 13. S. 1037. 1912; Wiener Ber. 121. S. 1563. 1912.

zu Schichtdicken von 12 cm. Bei meinem 32 cm Panzer zeigte sich, daß ein Ra-Präparat von 50 mg noch einen merklichen Effekt durch die Panzerung hindurch gibt, während bei einem Absorptionskoeffizienten 0,539 eine Schichtdicke von 32 cm praktisch völlige Absorption hätte bewirken müssen. Zu diesem ersten Absorptionsversuche wurde zwar eine allseitige Abdeckung angewandt, sie beschränkte sich aber auf einige wenige Schichtdicken entsprechend den vorhandenen Panzerungsklötzen. Aus den Daten konnte man vorläufig vermuten, daß neben der Hauptstrahlung, für die der Brommersche Absorptionskoeffizient eingesetzt wurde, noch eine harte Strahlung bis zu $\mu = 0{,}18$ in merklicher Stärke existierte.[1])

Eine genauere Analyse verlangte, daß der Absorptionsverlauf durch zahlreiche Meßpunkte genau festgelegt wurde. Für diese Messungen wurde durch den ganzen Bleipanzer ein 50 mm hoher, 10 mm breiter, 32 cm langer Spalt hergestellt. Dieser Spalt konnte durch genau passende Bleistücke exakt gefüllt werden. Außerdem waren im Zuge des Spaltes in Abständen von 10 cm kleine Kammern vorgesehen, die durch breitere Querstücke exakt geschlossen werden konnten. In diesem Spalt wurden nun Ra-Präparate verschoben und von cm zu cm Messungen ausgeführt, dabei immer der Raum zwischen Ionisationskammer und Präparat durch genau passende Bleiklötze ausgefüllt. Auch das Ra-Präparat war bei diesen Messungen in einen kleinen Hohlraum am Ende eines genau den Spalt füllenden Bleistreifens eingesetzt, so daß die Versuchsbedingungen einer allseitigen Umfassung des Präparates durch Blei erfüllt waren. Die enormen Unterschiede in den Stromstärken durch die verschiedene Absorption wurde dadurch etwas ausgeglichen, daß bei den kleinen Abständen mit 1 mg, bei den größten Abständen mit 50 mg Ra beobachtet wurde. Die starken Ströme wurden durch Durchgangsbeobachtungen des Lichtzeigers des Elektrometers mit Kompensation der Ladungen durch Drehen der Walze C durch eine passende Zahl von Umdrehungen gemessen.[2]) Für die stärkste Absorption konnten die Effekte nur noch durch sorgfältige Registrierung gewonnen werden.

1) Danziger Vortrag, Phys. Ztschr. 26. S. 669. 1925.
2) Vgl. § 7.

Setzen wir die γ-Strahlung des Ra C aus zwei Arten (μ_1, μ_2) zusammen, so erhalten wir für die Intensität J:

$$J = \frac{m}{r^2}(K_1 e^{-\mu_1 d} + K_2 e^{-\mu_2 d}). \tag{1}$$

m = Präparatgröße, r Abstand vom Zentrum der Ionisationskammer, d Dicke des Bleipanzers, $r = d + 8{,}0$, K und μ Ionisierungsstärke und Absorptionskoeffizient jeder Strahlung.

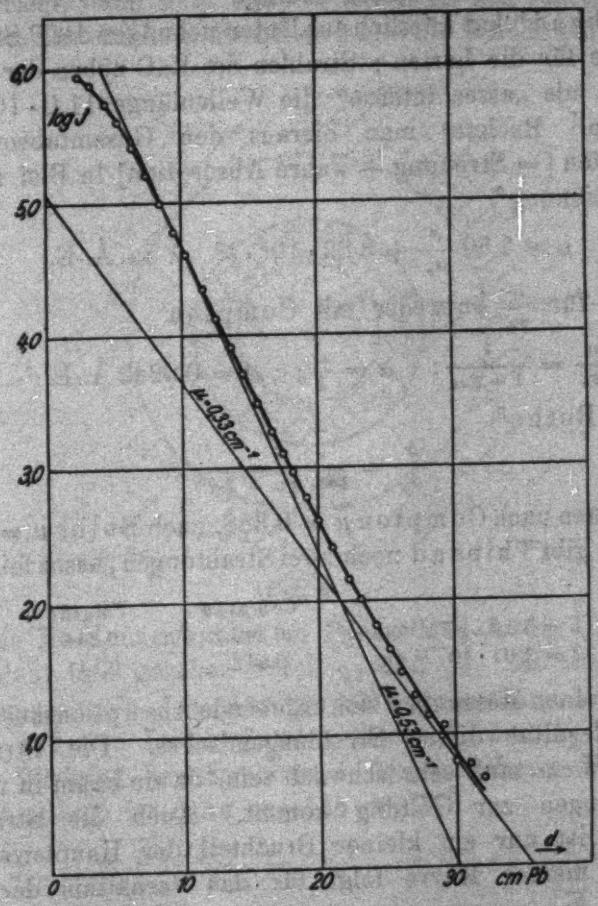


Fig. 3

In der Figur 3 sind die Beobachtungsergebnisse Jr^2 logarithmisch aufgetragen, sie gehen durch fünf Dekaden. Die hindurchgelegte Kurve ist entstanden durch Überlagerung von zwei Exponentialfunktionen. Um eine möglichst gute

Annäherung an das Experiment zu erzielen ist die Strahlung 1 etwas härter gewählt als dem Brommerschen Wert entspricht, es ist gesetzt $\mu_1 = 0{,}530$ dazu tritt dann die härtere Strahlung 2 mit $\mu_2 = 0{,}330$. Hierdurch werden die Beobachtungen genügend genau dargestellt. Im unteren Teil der Kurve machen sich Beobachtungsfehler geltend, die Abweichung der Kurve im oberen Teil ist durch Abweichung vom r^2-Gesetz wegen Größe des Ionisationsraumes bedingt.

Thibaud[1]) hat kürzlich aus Untersuchungen des β-Strahlenspektrums für die harten γ-Strahlen des RaC neben der Hauptintensität als „assez intense" die Wellenlänge $11{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm angegeben. Rechnet man hieraus den Gesamtabsorptionskoeffizienten [= Streuung + wahre Absorption] in Blei mit der Zahlenbeziehung[2])

$$\mu = 1{,}80 \frac{\sigma}{\sigma_0} + 34{,}2 \cdot 10^3 \cdot \lambda^3 \quad \lambda \text{ in Å.-E.} \tag{2}$$

und setzt für $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ entweder mit Compton

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\alpha}; \quad \alpha = \frac{\Lambda}{\lambda}; \quad \Lambda = 0{,}0242 \text{ Å.-E.} \tag{3}$$

oder mit Bothe[3])

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + \frac{2}{3}\alpha + \frac{2}{3}\alpha^2} \tag{4}$$

so erhält man nach Compton $\mu = 0{,}388$, nach Bothe $\mu = 0{,}285$. Außerdem gibt Thibaud noch zwei Strahlungen „assez faible" an

	μ_{Compton}	μ_{Bothe}
$\lambda = 10{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm	0,341	0,244
$\lambda = 7{,}04 \cdot 10^{-11}$ cm	0,242	0,141

Der aus meinen Messungen sich ergebende Absorptionskoeffizient ist das Resultat dieses Strahlengemisches. Die Strahlung $7{,}04 \cdot 10^{-11}$ cm muß sehr schwach sein, da sie kaum in meinen Beobachtungen zur Geltung kommt. Auch die Strahlung $\mu = 0{,}330$ ist nur ein kleiner Bruchteil der Hauptstrahlung, denn aus meiner Kurve folgt für das Verhältnis der Ionisierungen $\frac{K_2}{K_1} = 0{,}0138$. Zu einer Entscheidung zwischen der Comptonschen und Botheschen Formel wage ich meine

1) J. Thibaud, C. R. 179. S. 165. 1924.
2) G. Hoffmann, Ztschr. f. Phys. 36. S. 256. 1926.
3) W. Bothe, Ztschr. f. Phys. 34. S. 819. 1925.

Messungen kaum heranzuziehen, mir scheinen nach meinen jetzigen Ergebnissen die Bothe schen Werte vielleicht etwas zu tief zu liegen.[1])

9. *Wirkung eines Ra haltigen Panzers in einer Ra-haltigen Umgebung.* Wir beschränken die Berechnung auf einen zentrisch symmetrischen Fall (vgl. die Fig. 4). Um die im Zentrum gedachte Ionisationskammer ist von $r = R$ bis $R + d$ ein Bleipanzer gelegt, dann folgt von $r = R_U$ bis ∞ die radiumhaltige Umgebung, für die im praktischen Falle die Wände einzusetzen

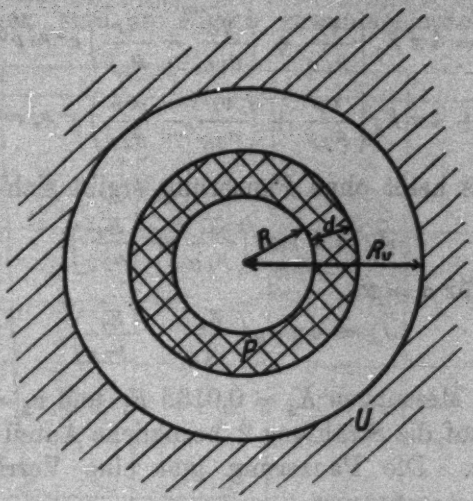


Fig. 4

sind. Die Ra-Konzentration im Panzer und in der Umgebung sei konstant und gegeben durch ϱ_P und ϱ_U. Es mögen zwei γ-Strahlungen mit den Absorptionskoeffizienten μ_{1P}, μ_{1U} und μ_{2P}, μ_{2U} und den Ionisierungskonstanten K_1 und K_2 bestehen.

Die Wirkung der Strahlung 1 der Umgebung durch den Panzer hindurch ist dann gegeben durch

$$(5) \qquad J_{1U} = K_1 \int_{R_U}^{\infty} \frac{\varrho_U}{r^2} \cdot e^{-\mu_{1U}(r - R_U)} \cdot e^{-\mu_{1P} d} \cdot 4\pi r^2 \, dr$$

und entsprechend für Strahlung 2.

1) Die Einwände, die Béhounek, Phys. Ztschr. 27. S. 8. 1926, unter irrtümlicher Anwendung einer Formel von Ahmad und Stoner gegen meinen niedrigen Absorptionskoeffizienten macht, sind leider auch vom Referenten der Physikalischen Berichte übernommen.

Zu dieser Ionisation von außen tritt die Ionisation (J_{1P}), bedingt durch den Radiumgehalt des Panzers.

Es ist

$$J_{1P} = K_1 \int_R^{R+d} \frac{\varrho_P}{r^2} \cdot e^{-\mu_{1P}(r-R)} \cdot 4\pi r^2 \, dr \,. \tag{6}$$

Die Gesamtionisation J ergibt sich zu

$$J = J_U + J_P \,.$$

Nach Ausführung der Integration:

$$\left\{ \begin{aligned} J &= 4\pi K_1 \left[\frac{\varrho_P}{\mu_{1P}} + \left(\frac{\varrho_U}{\mu_{1U}} - \frac{\varrho_P}{\mu_{1P}} \right) e^{-\mu_{1P} d} \right] \\ &+ 4\pi K_2 \left[\frac{\varrho_P}{\mu_{2P}} + \left(\frac{\varrho_U}{\mu_{2U}} - \frac{\varrho_P}{\mu_{2P}} \right) e^{-\mu_{2P} d} \right] \end{aligned} \right. \tag{7}$$

für $d = 0$, das heißt ohne Panzerung ergibt sich

$$J_0 = 4\pi \varrho_U \left(\frac{K_1}{\mu_{1U}} + \frac{K_2}{\mu_{2U}} \right) \tag{8}$$

andererseits für $d = \infty$

$$J_\infty = 4\pi \varrho_P \left(\frac{K_1}{\mu_{1P}} + \frac{K_2}{\mu_{2P}} \right). \tag{9}$$

Da nach den Messungen $K_2 = 0{,}0138\, K_1$ und $\mu_2 = 0{,}62\, \mu_1$ ist, so gibt der auf die Strahlung 2 bezügliche Anteil einen Zusatz von 2,2 Proz. Die Panzerung gibt eine Verringerung der Ionisation, wenn $\frac{\varrho_P}{\mu_P} < \frac{\varrho_U}{\mu_U}$ ist. Mit wachsender Panzerung fällt J von dem Wert J_0 zunächst schnell, dann immer langsamer sich dem Wert J_∞ nähernd. Die Abschirmungskoeffizienten der benutzten Panzerung für die beiden Strahlungen sind in folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Tabelle 5

d	$\mu_1 = 0{,}530\ \text{cm}^{-1}$	$\mu_2 = 0{,}330\ \text{cm}^{-1}$
3 cm	0,240	0,374
12 „	$1{,}74 \cdot 10^{-3}$	$1{,}95 \cdot 10^{-2}$
22 „	$8{,}7 \cdot 10^{-6}$	$7{,}25 \cdot 10^{-4}$
32 „	$4{,}36 \cdot 10^{-8}$	$2{,}75 \cdot 10^{-5}$

Der 12 cm-Panzer läßt von der weicheren Strahlung nur Bruchteile eines Prozentes hindurch, von der härteren Strahlung

2 Proz., der 22 cm-Panzer absorbiert die weichere Strahlung bis auf $^1/_{100\,000}$, die härtere auf weniger als 1 Promille, der stärkste Panzer läßt auch von der härteren Strahlung nur noch einige Hunderttausendstel hindurch. Man schließt, daß beim 22 cm-Panzer die Ionisation praktisch den Wert J_∞ erreicht hat, daß schon der zum 12 cm-Panzer zugehörige Wert nur noch wenig vom Endwert abweichen kann.

5. Ergebnisse der Registrierbeobachtungen

10. *Die ersten Meßreihen.* Die Ergebnisse zahlreicher Registrierungen sind in Fig. 5 zusammengestellt. Die Be-

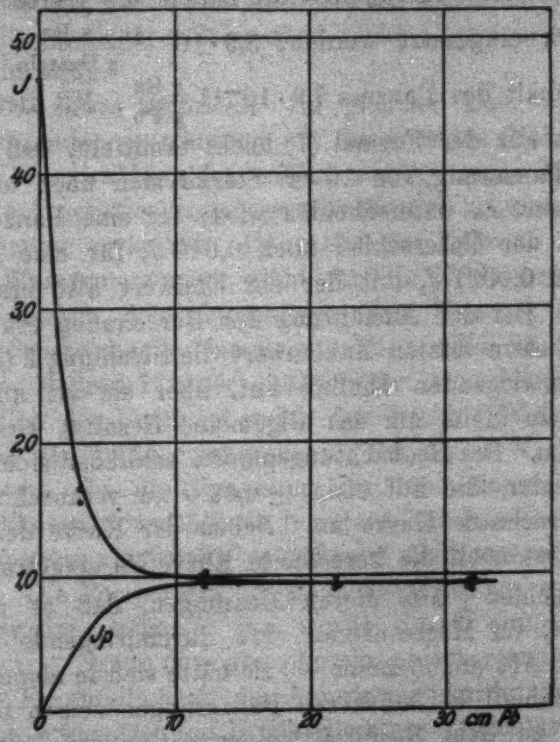


Fig. 5

obachtungen stammen größtenteils aus dem August 1925 und dem Januar 1926. Die Zahlwerte wurden dadurch gewonnen, daß aus den Registrierkurven eines Tages die ungestörtesten — längster Abstand zwischen α-Ionisationen und möglichste Gradlinigkeit für die Auswahl entscheidend —

Teile ausgewählt und die für einen Tag erzielten Werte zu einem Mittel zusammengefaßt wurden. So ergaben sich die 18 Werte der Figur. Es ist die Ionisierung J, umgerechnet in Ionenpaaren pro ccm und Sek. in Luft von Normaldruck, aufgetragen. Der Hauptabfall der Intensität wird durch den 12 cm-Panzer erzielt. Die weitere Verstärkung hat innerhalb der zunächst erreichten Meßgenauigkeit kaum einen Einfluß. Aus den Werten für Panzerung null ($J = 4{,}7$) und dem Grenzwert für Panzerung unendlich ($J = 0{,}96$) kann man nach den Formeln (8) und (9) die Konzentration ϱ_U und ϱ_P ermitteln. Es ergibt sich für den Radiumgehalt der Umgebung, wenn für μ_U und die Dichte die Werte für Ziegelmauerwerk eingesetzt werden, $3{,}9 \cdot 10^{-12} \frac{\text{g Ra}}{\text{g Gestein}}$, für den Radiumgehalt des Panzers $7{,}9 \cdot 10^{-13} \frac{\text{g Ra}}{\text{g Pb}}$. Mit diesen Zahlen kann man aus der Formel (7) leicht ermitteln, daß der Wert für eine Panzerung von 10 cm Stärke sich noch um $0{,}022\,J$ vom Endwert J_∞ unterscheiden wird; für eine Panzerung von 12 cm ist der Unterschied noch $0{,}010\,J$, für eine Panzerung von 22 cm $0{,}0001\,J$, mit der der Endwert also praktisch erreicht ist. Bei der Ausführung der Berechnung erkennt man, daß bei diesem letzten Zahlenwert die Strahlung 2 ($\mu = 0{,}330$) einen überwiegenden Einfluß hat, aber sie ist an Gesamtintensität zu klein, um das allgemeine Resultat wesentlich zu beeinflussen. Die Beobachtungspunkte schließen sich innerhalb der Meßfehler, die auf etwa $\pm 0{,}04\,J$ zu veranschlagen sind, an die berechnete Kurve an. Neben der Kurve der Gesamtintensität ist noch die berechnete Kurve J_P eingetragen.

Ich schloß[1]) aus diesen Messungen, daß es nicht notwendig ist, im Meeresniveau eine durchdringende Strahlung besonderer Art anzunehmen — sie hätte sich in einem weiteren Intensitätsabfall bei stärkeren Panzerungen zeigen müssen — und kam zu dem Resultat meiner vorläufigen Mitteilung in Danzig, daß die Höhenstrahlung im Meeresniveau mindestens 8mal kleiner ist, als angenommen. Zu ganz analogen Feststellungen war Millikan[2]) auf dem Pike's Peak 1923 ebenfalls

1) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 26. S. 669. 1925.
2) R. Millikan, Phys. Rev. 23. S. 778. 1924.

durch Messungen mit Bleiabschirmung gelangt. Auch er fand den weichen Charakter der Strahlung und schloß für ihre Herkunft sogar „*all* of local origin".

Die Diskrepanz zwischen den Wasser- und Bleiabsorptionsmessungen suchte ich durch den Hinweis aufzuklären, daß die wahre Absorption in Wasser sehr klein ist, so daß der vorhandene Radiumgehalt des Wassers Absorptionsmessungen entscheidend fälschen konnte. Offenbar lag hier eine Lücke vor in der Beweiskette für die Existenz der Höhenstrahlung. Die notwendige Ergänzung geben hier meine Absorptionsmessungen an γ-Strahlen in ausgedehnten Wassermassen[1]), die zu dem Resultat führten, daß zwar eine sehr zu beachtende mögliche Fehlerquelle vorliegt, welche aber nicht allgemein ausschlaggebend sein kann.

11. *Die letzte Meßreihe.* Zu gleicher Zeit — im vergangenen Sommer — während ich durch meine Bleimessungen von der Höhenstrahlung fortgeführt wurde, wurde Millikan[2]) durch neue Absorptionsmessungen in Wasser zu einer Revision seiner Meinung veranlaßt. Da meine im Februar 1926 ausgeführten Wassermessungen nicht für die Erklärung der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen von Wasser- und Bleimessungen ausreichende Unterlagen gaben, versuchte ich durch eine letzte Meßreihe unter möglichster Ausschließung aller Fehlerquellen den Existenzbereich der direkten Wirkung einer sehr harten Strahlung einzugrenzen. Bei dieser Meßreihe, bei der ich auch für die Spannung im Ionisationsraume eine Akomet-Akkumulatorenbatterie benutzte, wurde alles auf möglichste Konstanz eingestellt, so daß nur die Panzerungsstärken variierten. Die Temperatur im Beobachtungsraum war gleichförmig langsam steigend. Sie wurde durch einen Thermograph, der $^1/_{100}$ Grade anzeigte, photographisch registriert. Die elektrische Empfindlichkeit der Anordnung wurde täglich kontrolliert, sie erwies sich auf Bruchteile eines Prozentes konstant, der Gang des Uhrwerkes, daß die Walze für den Kompensationsstrom drehte, war auf ein Promille konstant. Die Auswertung der Resultate geschah für alle Registrierungen in gleicher Weise

1) G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. S. 291. 1926.

2) R. Millikan, Proc. Nat. Acad. 12. S. 48. 1926; deutsch in Ann. d. Phys. 79. S. 572. 1926.

nach der Methode, die in § 4 als Methode 2 beschrieben ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 vereinigt. Die Registrierungen sind fortlaufend in 10 aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführt. Die Auswertung der Schlußregistrierung 319 ist in § 4 ausführlich dargestellt. Die anderen Tage verliefen ganz analog.

Tabelle 6

Beobachtungen vom 10.—19. April 1926

Reg.-Nr.	Panzer	J red.	proc. m. F.	J	Mittelwerte	Temp.
310	12	340	± 1,0%	1,005		6,75
311	12	337	± 1,2%	0,997	0,998	6,85
312	12	335	± 1,4%	0,992		6,90
313	22	321	± 1,1%	0,950	0,950	7,00
314	32	313	± 1,1%	0,925	0,920	7,10
315	32	309	± 2,0%	0,915		7,25
316	32	305	± 1,4%	0,903	0,917	7,40
317	32	315	± 0,8%	0,932		7,85
318	22	327	± 0,7%	0,968	0,968	8,15
319	12	338	± 0,7%	1,000	1,000	8,30

Panzer	12 cm	22 cm	32 cm
Mittelwerte für J (m. F. ± 0,008)	1,000	0,959	0,919

An den ersten drei Tagen wurden Aufnahmen mit 12 cm-Panzer gemacht, die untereinander eine gute Übereinstimmung zeigen. Dann folgen Aufnahmen mit wachsender und dann mit abnehmender Panzerung. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 dar-

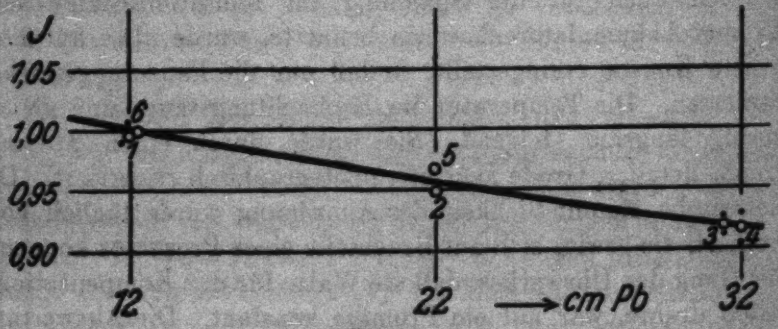


Fig. 6

gestellt. Dabei ist die zeitliche Reihenfolge durch die beigefügten Zahlen markiert. Soweit Einzelmessungen zu Mittelwerten zusammengefaßt sind, sind die Einzelmessungen durch

Punkte bezeichnet neben die Mittelwerte eingetragen. Man erkennt einen, die Grenze der Beobachtungsgenauigkeit sicher überschreitenden, Intensitätsabfall bei Verstärkung der Panzerung von 12 auf 32 cm, also einen deutlichen Hinweis auf die Existenz einer härteren Strahlung. Dabei ist aber zu beachten, daß der Maßstab ein wesentlich anderer ist wie in Fig. 5; alle Meßpunkte dieser letzten Beobachtungsreihe fallen in das Intervall der früheren Beobachtungen hinein. Man könnte auch in die früheren Beobachtungen eine entsprechend geneigte Gerade hineinzeichnen, ohne den Beobachtungen Gewalt anzutun. Die letzte Reihe hebt sich aber durch das bedeutend kleinere Intervall der Beobachtungsfehler heraus (mittlerer Fehler $\pm 0{,}008\,J$). Zu der Kleinheit des Fehlerintervalles wird die Zufälligkeiten ausgleichende Berechnungsmethode beigetragen haben.

Ich halte das Ergebnis der letzten Beobachtungsreihe für eine *Bestätigung der Existenz einer durchdringenden Strahlung extremer Härte auch durch Bleiabsorptionsmessungen.* Wendet man den Kolhörsterschen[1]) Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Wasser ($\mu = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}) hierauf an, und rechnet provisorisch im Verhältnis der Dichte den Bleiabsorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}0247$ cm^{-1}, so gelangt man zu dem Resultat, daß bei Panzerung 0 die Höhenstrahlung mit $0{,}240\,J$ beteiligt ist, bei Panzerung 12 cm mit $0{,}179\,J$ und bei Panzerung 32 cm mit $0{,}109\,J$. Diesen Zahlen entspricht die in Fig. 5 eingezeichnete Kurve. Auf Grund dieser Berechnung ist von der beobachteten Ionisation der von der Höhenstrahlung herrührende Anteil von der Wirkung des Bleipanzers abzuziehen und entsprechend dem Panzerungsblei ein etwa 25 Proz. niedrigerer Radiumgehalt als zuvor berechnet zuzusprechen.

Da die in meiner Apparatur wirksame Höhenstrahlung die Decken oder Wände des Gebäudes durchsetzen muß, so ist der Wert $0{,}24\,J$ etwa noch mit 1,2[2]) zu multiplizieren, um

1) W. Kolhörster, Ztschr. f. Phys. 36. S. 147. 1926.

2) Die Absorption der γ-Strahlen des RaC durch das Gebäude konnte mit dem 50 mg Ra-Präparat bequem ermittelt werden, da das Präparat vom Dach aus in 14 m Abstand durch alle Decken und Gewölbe einen bei Registrierung sehr gut meßbaren Effekt gab.

den Außenwert zu erhalten (= 0,29 J). Die Höhenstrahlung ist nach den letzten Messungen nur etwa 5mal geringer als sich aus den Wassermessungen ergibt. Diese Zahl ist aber, wie eben erwähnt, abhängig von der Übernahme des Absorptionskoeffizienten für Blei aus den Messungen in Wasser nach dem Dichtegesetz. Eine direkte Ableitung eines Wertes für Blei ist aus meinen Messungen nicht möglich, weil bei dem enormen Durchdringungsvermögen die verfügbaren Bleidicken nicht ausreichen, um auf den Wert für unendliche Panzerung extrapolieren zu können. Der Unterschied zwischen den Wasser- und Bleimessungen wird zunächst, wie das an anderer Stelle näher ausgeführt ist[1]), darauf zurückgeführt, daß im Wasser durch die Höhenstrahlung eine weichere Streustrahlung entsteht, die ihrerseits verstärkt ionisierend wirkt.

Die vorliegende Untersuchung führt also in ihrer letzten Phase zu der Forderung einer sehr harten Strahlung auch im Meeresniveau durch reine Bleimessungen. Ich führte schon früher aus, daß die Bleimessungen den Vorteil vor Wassermessungen haben, daß hier der Einfluß eines Radiumgehaltes des Bleies sich exakt bestimmen läßt, während bei den Messungen im Wasser durch eine unabhängig zu führende Emanationsmessung die Unwirksamkeit des Radiumgehaltes gesichert werden muß. Millikan setzte aus diesem Grunde in seine Messungen in Pasadena kein Vertrauen. Außerdem haben Bleimessungen den Vorzug, daß sich leichter einseitige Absorptionen ausführen lassen und eventuell Richtungseffekte sich leichter studieren lassen. Andererseits stört aber bei Messungen mit Blei sehr die Kleinheit des Effektes, die zunächst dazu führte, an der Realität der ganzen Erscheinung zu zweifeln. Vielleicht gelingt es aber hier durch Erzeugung weicher Streustrahlen in einem um das Ionisationsgefäß im Innern des Bleipanzers herumgelegten Wassermantel eine Verbesserung der Wirksamkeit zu erreichen. Die Versuche werden fortgesetzt, um mit verbesserter Apparatur eine weitere Aufklärung des Fragenkomplexes zu erzielen.

---

1) V. F. Hess, Phys. Ztschr. 27. S. 159. 1926; G. Hoffmann, Phys. Ztschr. 27. S. 291. 1926.

Zusammenfassung

1. Mit der beschriebenen Apparatur gelingt es, Ströme im Vakuum mit einem mittleren Fehler von $1 \cdot 10^{-19}$ Amp., Ionisationsströme mit einem mittleren Fehler von $5 \cdot 10^{-19}$ Amp. zu messen.

2. Die Bleiabsorptionsmessungen ergeben für die Strahlung des Radium C, daß neben einer Strahlung $\mu_1 = 0{,}530\ \text{cm}^{-1}$ noch eine Strahlung $\mu_2 = 0{,}330\ \text{cm}^{-1}$ anzunehmen ist, die aber 72mal schwächer ist.

3. Von der im Beobachtungsraum vorhandenen durchdringenden Strahlung besitzen etwa 95 Proz. dasselbe Durchdringungsvermögen wie die γ-Strahlung des Radium C.[1])

4. *Außerdem besteht aber eine sehr durchdringende Strahlung, deren Intensität etwa 5 Proz. der Gesamtstrahlung beträgt und deren Durchdringungsvermögen mit dem Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Parallele gesetzt werden kann.*

Die vorliegende Untersuchung wurde ermöglicht durch Mittel des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Physik, die mir speziell auf Anregung von Hrn. Geheimrat Nernst bewilligt wurden. Ich habe mich auch für die Fortführung der Untersuchung der Unterstützung dieses Institutes zu erfreuen und spreche dem Direktorium des Kaiser-Wilhelm-Institutes auch an dieser Stelle meinen vorzüglichsten Dank aus. Für freundliches Entgegenkommen bei Bereitstellung der Institutsmittel und Anteilnahme möchte ich auch Hrn. Prof. Kaufmann herzlichst danken.

Königsberg i. Pr., I. Physikalisches Institut.

---

1) Von der Diskussion der Wirkung einer Thoriumstrahlung habe ich in dieser Arbeit abgesehen. Ein stärkeres Mesothoriumpräparat war mir nicht zugänglich. Da aber die Thoriumstrahlen an Härte die Radiumstrahlen nicht sehr wesentlich übertreffen, dürfte davon keine durchgreifende Änderung der Resultate zu erwarten sein.

(Eingegangen 25. Mai 1926)

3. *Messungen der spezifischen Wärme des Silbers und des Diamanten im Gebiete hoher Temperaturen;*

von A. Magnus und A. Hodler[1])

Mit dem großen Kupferkalorimeter, das der eine von uns[2]) ausführlich beschrieben hat, wurde die spezifische Wärme des Silbers und des Diamanten zwischen Zimmertemperatur und 900° C gemessen. Hierbei leitete uns die Absicht, im Silber eine Substanz zu finden, deren Atomwärme (C_v) analog dem Kupfer nach der Theorie von Born-Brody[3]) bei hohen Temperaturen eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt, während beim Diamanten, einem thermisch besonders interessanten Stoffe, eine Neubestimmung deshalb wünschenswert erschien, weil für das betrachtete Temperaturintervall bisher nur eine einzige bereits aus dem Jahre 1875 stammende Serie unmittelbarer Messungen[4]) vorliegt. Außerdem hofften wir, aus einer neuen, mit aller Sorgfalt durchgeführten Beobachtungsreihe von C_p durch Vergleich mit den aus der Theorie sich ergebenden Werten von C_v einen Schluß auf die immer noch nicht völlig sichergestellte Kompressibilität des Diamanten ziehen zu können.

Auf eine Beschreibung des Apparates, der unverändert benutzt wurde, soll hier verzichtet werden. Auch das Meßverfahren und die zur Auswertung der Beobachtungen abgeleiteten Formeln können nur kurz erwähnt werden. Es wurde die Temperaturdifferenz zwischen dem als Mischungskalorimeter dienenden Kupferblock und einer als thermischem Gegengewicht konstanter Temperatur dienenden größeren Wasser-

1) Zugleich Auszug aus der Dissertation von A. Hodler, Frankfurt a. M. 1925.

2) A. Magnus, Ann. d. Phys. 48. S. 984. 1915 und 70. S. 305. 1923.

3) M. Born und E. Brody, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 132. 1921 und 8. S. 205. 1922.

4) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. S. 367 und 553. 1875.

masse durch Messung der Thermokraft einer aus 50 Thermoelementen Kupfer-Konstantan bestehenden Thermosäule vor und nach dem Einwurf der Substanz in Zeitintervallen von je 5 Minuten bestimmt. Bezeichnet man die letzte Messung der Thermokraft vor dem Einwurf der Substanz (bei allen Versuchen $\tau = 6$ Minuten vorher) mit e_o, weiter die letzte Gangbeobachtung n-Minuten nach e_o (n wurde stets gleich 65 Minuten gewählt) mit e_n und analog die vorletzte Ablesung mit e_{n-5}, ferner den Gang der Thermosäule in Mikrovolt in jeder Minute vor dem Einwurf mit a, so ergibt sich die für eine momentane Wärmeabgabe der Substanz an das Kalorimeter extrapolierte Änderung ε der Thermokraft durch die Gleichung:

$$\log \varepsilon = \log (e_n - e_o + n \cdot a) + 0{,}4343\, k\, (n - \tau)\,.$$

Hierin soll k einen für alle Versuche konstanten Zahlenfaktor bedeuten, der sich berechnet zu:

$$k = \frac{2\,(e_{n-5} - e_n - 5a)}{5\,(e_n + e_{n-5} + (2n - 5) \cdot a)}\,.$$

Tatsächlich wurde k bei den meisten Versuchen bemerkenswert konstant gefunden, so daß eine Abweichung von dieser Konstanz als Kriterium dafür dienen konnte, daß der betreffende Versuch nicht nach Wunsch gegangen war, daß insbesondere die vorausgesetzte Konstanz der Temperatur des thermischen Gegengewichts während des Versuches nicht erfüllt war.

Es zeigte sich nämlich, daß trotz der großen Kapazität der als Gegengewicht verwandten Wassermenge, wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Temperaturmessung, die auf $^1/_{20000}{}^0$ genau ausgeführt wurde, schon kleine Änderungen der Zimmertemperatur den Gang der Thermosäule sofort merklich beeinflußten. Eine Beobachtungsreihe möge dies erläutern. Tab. 1 enthält in ihrer ersten Rubrik die Beobachtungszeit, daneben die Ablesung der Zimmertemperatur an zwei rechts und links unmittelbar neben dem Kalorimeter hängenden Thermometern unter e die gemessenen Thermokräfte in Mikrovolt und in der letzten Reihe den Gang der Thermosäule.

Wie man sieht, ist für das Gebiet konstanter Zimmertemperatur der Gang gleichmäßig, während sinkende Außentemperatur eine Gangabnahme bewirkt. Daß diese Gangverminderung tatsächlich nur durch Temperaturänderung des

Tabelle 1

Zeit	Zimmertemperatur		e	Gang
$7^h\,10'$	16,3	17,0	88,3	
15′	16,3	17,0	80,5	7,8
20′	16,3	17,0	72,7	7,8
25′	16,3	17,0	64,9	7,8
30′	15,4	15,9	57,5	7,4
35′	14,2	14,8	50,4	7,1
40′	13,9	14,5	43,7	6,7

Wassers bedingt wird, konnte an einem darein eintauchenden in 0,01° geteilten Thermometer abgelesen werden.

Die Erhitzungstemperatur des zu untersuchenden, in einem Heräusschen Widerstandsofen aufgehängten Körpers wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen, dessen Eichkurve gegen früher kaum geändert war. Sie wurde durch die Formel:

$$e = 286{,}4 + 8{,}133\,t + 0{,}017186\,10^{-2}\,t^2$$

wiedergegeben, wenn e die in Mikrovolt gemessene Spannung und t die Celsiustemperatur bedeutet.

1. Vorbereitende Messungen

Da der Wasserwert des Kalorimeters sich infolge einiger kleiner, notwendig gewordener Reparaturen an der Thermosäule möglicherweise etwas geändert haben konnte, wurde er durch einige Messungen neu bestimmt. Zu dem Zweck wurde das zu den Eichversuchen schon früher verwandte, auf den Siedepunkt des Wassers erhitzte Silbergefäß im Gewicht von 42,07 g sowohl leer (Tab. 2) als auch mit verschiedenen Wassermengen gefüllt (Tab. 3) in das Kalorimeter eingeworfen und die Wärmeabgabe gemessen.

Tabelle 2.

ϑ	ε	ε/ϑ
84,847	124,58	1,4678
85,057	125,26	1,4728
84,912	124,69	1,4720
		Mittel: 1,4703

Tabelle 3

ϑ	ε'	ε'/ϑ	m	$\frac{\varepsilon'-\varepsilon}{m\vartheta}$
82,467	1190,7	14,439	14,3257	0,9054
80,014	1154,7	14,431	14,3257	0,9048
79,007	1140,7	14,451	14,3250	0,9062
77,902	1126,4	14,458	14,3247	0,9053
79,805	1152,0	14,436	14,3235	0,9052
82,221	1184,7	14,409	14,3235	0,9034
				Mittel: 0,9050

In den Tabellen 2 und 3 bedeutet ϑ die Abkühlung des Gefäßes im Kalorimeter, ε und ε' sind die durch die Wärmeabgabe des leeren bzw. gefüllten Gefäßes hervorgerufenen Temperaturerhöhungen des Kalorimeters ausgedrückt in Mikrovolt; ε/ϑ gibt demnach die durchschnittliche Temperaturänderung für 1° Temperaturabnahme des Gefäßes; m ist seine Wasserfüllung und demnach $\frac{\varepsilon'-\varepsilon}{m\vartheta}$ die von einem Gramm Wasser bei der Abkühlung um 1°, also durch eine Kalorie, hervorgerufene Änderung der Thermokraft, eine Größe, die der Wärmekapazität des Kupferblocks umgekehrt proportional ist und unmittelbar zur Berechnung beliebiger an das Kalorimeter abgegebener Wärmemengen aus der Spannungsänderung der Thermosäule dienen kann. Der hier gefundene Wert von 0,9050 Mikrovolt für eine mittlere Kalorie zwischen Zimmertemperatur und Wassersiedepunkt ist in guter Übereinstimmung mit dem früher mitgeteilten (a. a. O.) gleichen Betrages.

Zu erwähnen ist, daß bei allen Versuchen, wie früher auch, ein auf Kalorimetertemperatur befindliches Aufnahmegefäß, das sich leicht aufgehängt in einem Kupferrohr über der Einwurfsöffnung befand, vom erhitzten Fallkörper mitgerissen wurde. Sein Wasserwert stellt unter den genannten Versuchsbedingungen einen, wenn auch kleinen, Teil der Gesamtkapazität des Kalorimeters dar. Das Aufnahmegefäß diente einerseits zur Verminderung der Wärmeverluste, da es den freien Fall des Versuchgefäßes durch die Luft auf einen Bruchteil des zurücklegenden Weges abkürzte, andererseits erleichterte es die Herausnahme des Fallkörpers aus dem Kalorimeter, da es an zwei daran hart angelöteten kräftigen Stahlösen fest gepackt und, obgleich es sich im Kupferblock meist fest-

klemmte, mühelos herausgezogen werden konnte. Die Entfernung des Fallkörpers, der, besonders in Form des zu den eigentlichen Messungen benutzten kleinen Platiniridiumgefäßes, Schonung erforderte, aus dem Aufnahmegefäß ließ sich dann leicht ausführen.

Dieses Platiniridiumgefäß wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen wie das silberne Wassergefäß, jedoch für eine Reihe von Erhitzungstemperaturen, geeicht. Die Versuchsergebisse sind durch Tab. 4 dargestellt, in der $t - t' = \vartheta$ das Abkühlungsintervall des 16,4985 g schweren Gefäßes bezeichnet und $\varepsilon/\vartheta_{ber.}$ die nach einer linearen Ausgleichsformel errechneten Werte von $\varepsilon/\vartheta_{beob.}$ sind. Die verwandte Formel lautet:

$$\varepsilon/\vartheta_{ber.} = 0{,}4652 + 0{,}723\,t\,.$$

Tabelle 4

t	t'	ε	$\varepsilon/\vartheta_{beob.}$	$\varepsilon/\vartheta_{ber.}$	beob. − ber.
394,4	16,1	187,4	0,4955	0,4937	+ 0,0018
399,4	15,3	189,4	0,4930	0,4941	− 0,0011
460,0	22,8	219,9	0,5030	0,4985	+ 0,0045
500,3	18,4	242,7	0,5035	0,5014	+ 0,0021
547,9	22,4	266,2	0,5065	0,5048	+ 0,0017
604,7	16,3	298,5	0,5065	0,5089	− 0,0024
605,3	16,9	298,7	0,5072	0,5090	− 0,0018
616,7	15,2	307,0	0,5105	0,5098	+ 0,0007
654,6	16,6	328,1	0,5142	0,5125	+ 0,0017
714,8	15,3	365,5	0,5225	0,5169	+ 0,0056
753,7	16,1	385,4	0,5225	0,5197	+ 0,0028
839,5	15,4	432,5	0,5248	0,5259	− 0,0011
896,5	16,5	467,2	0,5310	0,5300	+ 0,0010

Der mittlere Fehler der Einzelmessung beträgt etwa 0,0027, d. h. rund $^1/_2$ Proz. Diese Unsicherheit kommt bei den eigentlichen Messungen, bei denen die Wärmekapazität des Inhalts ein Vielfaches derjenigen der Umhüllung ausmacht, nicht in Betracht.

Eine Reparatur des Gefäßes, die sich während der Arbeit als notwendig erwies, vergrößerte die erste Konstante der Gleichung nahezu proportional der Gewichtszunahme von 0,2704 g auf 0,4725, während die durch die zweite Konstante dargestellte Neigung der Geraden, wie aus drei hier nicht aufgeführten Messungen hervorging, merkwürdigerweise unverändert blieb.

2. Die spezifische Wärme des Silbers

53,1509 g reinstes Feinsilber, das die Gold- und Silberscheideanstalt vorm. C. Rößler in Frankfurt a. M. in liebenswürdigster Weise für die Untersuchung zur Verfügung stellte, wurden in einem passend geformten Stück in das Platiniridiumgefäß eingeschlossen und der ganze Fallkörper in guter Berührung mit dem Thermoelement an einem dünnen Platiniridiumdraht in den elektrischen Ofen gehängt. Nach Erreichung der gewünschten Versuchstemperatur t, auf deren 15—20 Minuten dauernde Konstanz innerhalb eines Grades geachtet wurde, erfolgte der Einwurf in das Kalorimeter, der stets im Bruchteil einer Sekunde reibungslos vor sich ging. Die Erhitzungstemperatur wurde beginnend mit 500—900° in Intervallen von etwa je 50° gewählt, doch wurde, um systematische Fehler zu vermeiden, die Reihenfolge der Versuche, wie die in Tab. 5 aufgeführten Versuchsnummern zeigen, nicht nach steigenden Anfangstemperaturen, sondern regellos gestaltet. Im übrigen enthält Tab. 5 Anfangs- und Endtemperatur t und t' des Fallkörpers, daneben die beobachteten Werte von ε' für das Gefäß mit Inhalt, aus denen sich nach Subtraktion von ε für das Gefäß allein im gleichen Temperaturintervall und Division durch das Spannungsäquivalent einer Kalorie im Betrage von 0,9050 Mikrovolt, sowie durch die Masse $m = 53{,}1509$ g die von einem Gramm Silber und nach Multiplikation mit dessen Atomgewicht (107,93) die von einem Grammatom abgegebene Wärmemenge Q finden läßt. Der Verlauf von Q als Temperaturfunktion wird durch die Gleichung

$$Q = 5{,}88\,t + 5{,}11 \cdot 10^{-4}\,t^2 + 8{,}4 \cdot 10^{-7}\,t^3$$

angenähert dargestellt, die für $t = 0$ auf eine Atomwärme von

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_0 = 5{,}88$$

führt. Dieser Wert ist in recht bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem von Nernst[1]) mit 6,00 angegebenen, so daß die Interpolationsformel offenbar bis 0° herab angewandt werden darf. Es schien daher erlaubt, alle Werte von Q durch Addition einer aus obiger Formel sich für eine Abkühlung von

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. S. 432. 1911.

t' auf 0 ergebenden kleinen Korrektur auf 0^0 als Abkühlungstemperatur umzurechnen. Die so gefundenen, mit $Q^0_{beob.}$ bezeichneten Zahlen wurden durch eine nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Interpolationsformel dargestellt, die lautet:

$$Q^0_{ber.} = 6{,}047\, t + 3{,}745 \cdot 10^{-4} t^2 + 2{,}875 \cdot 10^{-7} t^3 .$$

Tabelle 5

Nr.	t	t'	ε'	Q	$Q^0_{beob.}$	$Q^0_{ber.}$	beob.-ber.
189	495,4	16,7	1585,1	2941,4	3039,7	3045,4	− 5,7
169	498,0	15,7	1603,5	2977,0	3069,4	3062,1	+ 7,3
170	500,8	14,5	1609,5	2986,3	3071,7	3080,1	− 8,4
188	552,3	17,1	1788,5	3318,9	3419,6	3414,6	+ 5,0
184	552,9	17,1	1784,4	3308,5	3409,2	3418,2	− 9,0
174	600,2	16,1	1958,2	3629,8	3724,6	3728,6	− 4,0
187	601,7	17,4	1965,1	3645,2	3747,7	3738,4	+ 9,3
185	649,2	17,5	2135,2	3960,2	4063,2	4054,0	+ 9,2
182	654,9	16,2	2152,5	3990,3	4085,7	4092,0	− 6,3
168	703,0	15,9	2336,8	4331,7	4425,3	4415,7	+ 9,6
183	704,2	16,9	2329,3	4316,4	4415,9	4423,7	− 7,8
179	750,0	16,0	2504,3	4640,9	4735,1	4735,5	− 0,4
178	751,8	15,9	2504,0	4637,7	4731,3	4747,8	−16,5
175	800,8	16,5	2695,6	4994,2	5091,3	5086,0	+ 5,3
171	801,1	17,5	2687,5	4977,8	5080,8	5088,0	− 7,2
172	801,4	16,7	2688,1	4977,9	5076,1	5090,2	−13,9
181	851,3	16,6	2880,4	5333,5	5431,2	5436,2	− 5,0
177	851,7	16,7	2885,3	5344,9	5443,2	5441,8	+ 1,4
173	902,4	16,7	3082,5	5709,7	5808,0	5800,9	+ 7,1
180	905,5	16,5	3095,2	5734,7	5831,8	5822,9	+ 8,9

Die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung zeigt Tab. 5 in ihren letzten Rubriken. Der mittlere Fehler beträgt danach 8,4 cal, die maximale Abweichung zwischen Beobachtung und Berechnung etwa $^1/_3$ Proz.

Durch Differentiation nach t erhält man die wahre Atomwärme C_p des Silbers als Funktion der Celsiustemperatur zu:

$$C_p = 6{,}047 + 7{,}49 \cdot 10^{-4} t + 7{,}12 \cdot 10^{-7} t^2 .$$

An anderer Stelle[1]) ist bereits gezeigt worden, daß man nach dieser Formel, wenn man C_v aus C_p ausrechnet, mit

1) A. Magnus und A. Hodler, Zeitschr. f. phys. Chem. 110. S. 188. 1924.

steigender Temperatur eine etwa lineare Abnahme von C_v erhält dargestellt durch die Gleichung[1])

$$C_v = 5{,}861 - 0{,}000254\,T$$

wenn unter T wie üblich die absolute Temperatur verstanden wird. Es wurde weiter gezeigt, daß sich diese Abnahme nach Born und Brody (a. a. O.) deuten läßt, wenn man die von diesen Forschern angegebene Formel anwendet, nach der für hohe Temperaturen sein soll:

$$C_v = 3R(1 - 3\sigma R\,T).$$

Man erhält hiermit die Gleichung einer Geraden, die sich ausgehend vom Werte $3R$ am absoluten Nullpunkte bei hohen Temperaturen der gefundenen C_v-Kurve nähert, wenn man

$$C_v = 3R - 3{,}3 \cdot 10^{-4}\,T$$

setzt; dies führt zu[2]):

$$\sigma = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-4}}{(3R)^2} = 9{,}306 \cdot 10^{-6}.$$

3. Die spezifische Wärme des Diamanten

Die Beschaffung der zur Ausführung der Untersuchung benötigten etwa 10 g Diamanten machte bei Beginn der Arbeit — während der Inflationszeit — besondere Schwierigkeiten. Schließlich wurden uns von Hrn. Paul Senft in Frankfurt a. M. aus seinen Beständen in hochherzigster Weise 69 etwa einkarätige ungeschliffene Industriediamanten im Gesamtgewicht von 10,9718 g kostenlos zur Verfügung gestellt, an denen die im folgenden beschriebenen Messungen ausgeführt werden konnten. Die Steine, die alle ein frisches, lebhaft glänzendes Aussehen hatten, wurden wie das Silber in dem kleinen geeichten Platiniridiumgefäß in den vorher schon auf die gewünschte Versuchstemperatur geheizten elektrischen Ofen gebracht und nach 10—15 Minuten dauernder Temperaturkonstanz in das Kalorimeter mit dem Aufnahmegefäß eingeworfen. Eine längere Erhitzung auf hohe Temperatur zeigte

1) Der Zahlenfaktor von T ist in der Vorveröffentlichung infolge eines Druckfehlers um eine Zehnerpotenz zu groß angegeben.

2) Da in der Vorveröffentlichung versehentlich im Nenner des Wertes für σ $3R$ statt $(3R)^2$ geschrieben wurde, ist der dort angegebene Zahlenwert unrichtig.

Tabelle 6

Nr.	t	t'	$10^6\,k$	ε'	m	Q	$Q^0_{beob.}$	$\frac{Q^0_{beob.}}{t}$	$\frac{Q^0_{ber.}}{t}$	Diff.
157	398,0	15,2	1385	1109,5	10,7610	1131,3	1151,4	2,893	2,875	+ 0,018
160	401,4	16,9	1206	1118,3	10,7610	1141,1	1163,6	2,899	2,882	+ 0,017
146	446,5	14,6	1210	1291,8	10,8428	1313,8	1333,1	2,986	3,022	− 0,036
133	450,9	14,5	1261	1328,4	10,9699	1339,6	1358,8	3,013	3,035	− 0,022
134	499,2	14,3	1356	1544,5	10,9678	1569,6	1588,5	3,182	3,172	+ 0,010
154	502,5	15,4	1295	1544,7	10,7706	1597,2	1617,6	3,219	3,181	+ 0,038
147	549,0	14,3	1207	1720,1	10,8327	1769,1	1788,0	3,257	3,302	− 0,045
135	549,4	14,6	1161	1747,7	10,9677	1782,3	1801,5	3,279	3,304	− 0,025
149	599,2	16,5	1347	1957,0	10,8312	2027,8	2049,7	3,421	3,425	− 0,004
136	601,7	14,4	1244	1983,5	10,9660	2023.0	2042,0	3,394	3,431	− 0,037
137	649,2	16,3	1348	2208,8	10,9660	2275,5	2297,2	3,539	3,537	+ 0,002
152	654,4	15,6	1428	2199,2	10,7850	2296,1	2316,8	3,540	3,548	− 0,008
150	699,9	15,3	1302	2412,4	10,8248	2517,6	2539,3	3,628	3,641	− 0,013
138	700,1	16,6	1346	2469,1	10,9470	2558,0	2580,1	3,685	3,642	+ 0,043
155	748,8	16,1	1303	2642,8	10,7611	2781,3	2802,7	3,743	3,734	+ 0,009
139	752,1	16,2	1277	2693,5	10,9334	2796,8	2818,3	3,747	3,740	+ 0,007
140	800,5	15,9	1497	2932,8	10,9278	3053,7	3074,8	3,841	3,822	+ 0,019
151	801,3	15,9	1422	2912,2	10,7891	3067,4	3088,5	3,856	3,823	+ 0,033
148	854,5	14,9	1296	3155,2	10,8330	3312,8	3332,5	3,900	3,905	− 0,005
143	861,9	14,1	1350	3197,4	10,8695	3348,3	3366,9	3,906	3,911	− 0,006
153	902,9	16,3	1292	3363,6	10,7711	3555,6	3577,3	3,962	3,971	− 0,009
144	907,6	15,5	1394	3416,1	10,8452	3590,3	3610,6	3,978	3,977	+ 0,001

Mittel: 1315 ± 81

sich nicht als ratsam, weil die Steine bereits bei 500° durch oberflächliche Verbrennung (unter dem Mikroskop waren deutliche Ätzfiguren erkennbar) nicht nur in ihrem Aussehen litten, sondern auch nicht unbeträchtlich an Gewicht abnahmen. Trotz aller Vorsicht betrug der Gewichtsverlust nach 27maligem Heizen auf verschiedene Temperaturen insgesamt 2 Proz. oder etwas über 1 Karat.

Wiederum wurden wie beim Silber die Versuche in ganz unregelmäßiger Reihenfolge mit zwischen 400 und 900° liegenden, von etwa 50 zu 50° steigenden Erhitzungstemperaturen ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie in Tab. 5; hinzugefügt ist je eine Rubrik für das Gewicht m der Diamanten und für die zur Ausrechnung der Versuche benötigte Konstante k, deren extremste Werte vom Mittel nur um etwa 10 Proz. differieren.

Die Werte von $Q^{\circ}_{\text{beob.}}$ wurden aus den unmittelbar gemessenen $Q_{\text{beob.}}$ unter Verwendung der von Weber (a. a. O.) im Gebiete der Zimmertemperatur bestimmten Atomwärmen umgerechnet, die sich, wie Tab. 7 zeigt, durch die Gleichung

$$Q^{\circ}_{\text{ber.}} = 1{,}2456\, t + 5{,}04 \cdot 10^{-3}\, t^2$$

befriedigend darstellen lassen.

Tabelle 7

t	t'	$Q^{\circ}_{\text{beob.}}$	$Q^{\circ}_{\text{ber.}}$	Diff.
21,4	0	2,414	2,414	0,000
45,3	0	5,568	5,564	+ 0,004
71,2	0	9,528	9,520	+ 0,008
99,8	0	14,576	14,543	+ 0,033

Zum Ausgleich der für $Q^{\circ}_{\text{beob.}}$ in Tab. 6 angegebenen, auf die geschilderte Weise gewonnenen Zahlen wurde zunächst $Q^{\circ}_{\text{beob.}}/t$, die mittlere Atomwärme zwischen 0 und t ausgerechnet, für die als eine den Messungen gerecht werdende Interpolationsformel eine mindestens fünfkonstantige Gleichung benötigt wurde, die sich nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate folgendermaßen ergab:

$$\frac{Q^{\circ}_{\text{ber.}}}{t} = 1{,}2529 + 5{,}097 \cdot 10^{-3}\, t - 2{,}8105 \cdot 10^{-6}\, t^2 + 0{,}6608 \cdot 10^{-9}\, t^3 - 0{,}119 \cdot 10^{-12}\, t^4.$$

Die nach dieser Formel berechneten Zahlen finden sich in der vorletzten Rubrik der Tab. 6. Aus der letzten Reihe, welche die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung enthält, ergibt sich eine mittlere Abweichung von 0,024 oder im Durchschnitt 0,7 Proz. des Einzelresultates. Man darf also von der Formel eine richtige Wiedergabe der Atomwärme auf 1 Proz. des Sollwertes mit Sicherheit erwarten.

Durch Multiplikation der Gleichung mit t und nachherige Differentiation erhält man die wahre Atomwärme:

$$C_p = 1{,}2529 + 10{,}194 \cdot 10^{-3}\, t + 8{,}4315 \cdot 10^{-6}\, t^2 + 2{,}6432 \cdot 10^{-9}\, t^3 - 0{,}595 \cdot 10^{-12}\, t^4.$$

Zur Umrechnung von C_p auf C_v machen wir zunächst Gebrauch von der Beziehung:

$$C_v = C_p - \frac{9\alpha^2 M T}{\varkappa \varrho},$$

worin α den linearen Ausdehnungskoeffizienten (nach Fizeau ist bei $t = 50^0$ $\alpha = 1{,}32 \cdot 10^{-6}$), M das Atomgewicht des Kohlenstoffs ($M = 12{,}00$), T die absolute Temperatur, $\varkappa$ die Kompressibilität (nach Adams[1]) ist $\varkappa = 0{,}16 \cdot 10^{-12}$ cm^2 dyn^{-1}) und ϱ die Dichte ($\varrho = 3{,}51$) bedeutet. Wir finden so für 50^0 ($T = 323$)

$$C_p - C_v = 8{,}00 \cdot 10^{-6}\, T = 2{,}59 \cdot 10^{-3} \text{ cal/grad}.$$

Berücksichtigen wir weiter, daß der Ausdehnungskoeffizient α, den wir für höhere Temperaturen nicht kennen, nach Grüneisen[2]) proportional zu C_p wächst, während $\varkappa \varrho$ praktisch konstant bleibt, so finden wir, indem wir

$$\frac{9\alpha^2 M}{\varkappa \varrho} = 2{,}64 \cdot 10^{-6}\, C_p^2$$

aus $C_p = 1{,}74$ für $T = 323$ ausrechnen, allgemein:

$$C_v = C_p - 2{,}64 \cdot 10^{-6}\, C_p^2\, T.$$

In Tab. 8 finden wir die nach der angegebenen Formel für eine Reihe von Temperaturen berechneten Werte von C_p und C_v, daneben die aus C_v nach Debyes[3]) Theorie der spezifischen Wärmen sich ergebenden Werte der charakteristischen

1) L. A. Adams, Journ. Wash. Ac. of Sc. **11**. S. 45. 1921.
2) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **26**. S. 393. 1908.
3) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**. S. 789. 1912.

Temperatur Θ, die von etwa 400—1000° absoluter Zählung eine recht bemerkenswerte Konstanz zeigen, aus der auf einen wahrscheinlichen Betrag von $\Theta = 1909$ geschlossen werden kann. Stärkere Abweichungen finden sich nur an den Grenzen des zu den Messungen verwandten Temperaturintervalls. Rechnet man nun umgekehrt mit $\Theta = 1909$ die unter $C_{v\,\text{ber.}}$ stehenden Werte der Atomwärme aus, so bleiben in dem betrachteten Intervall die in der letzten Rubrik stehenden Differenzen übrig, die durchweg weniger als 1 Proz. von C_v ausmachen, also mit der Meßgenauigkeit im Einklange sind.

Tabelle 8

T	$C_{p\,\text{beob.}}$	$C_{v\,\text{beob.}}$	Θ	$C_{v\,\text{ber.}}$	beob.-ber.
273	1,253	1,252	1832	—	—
300	1,522	1,520	1836	—	—
350	1,989	1,985	1862	—	—
400	2,417	2,411	1884	—	—
450	2,807	2,798	1904	2,804	− 0,006
500	3,162	3,149	1915	3,160	− 0,011
550	3,483	3,465	1920	3,489	− 0,014
600	3,771	3,749	1920	3,772	− 0,023
650	4,027	3,999	1918	4,010	− 0,011
700	4,255	4,222	1907	4,218	+ 0,004
750	4,453	4,414	1898	4,394	+ 0,020
800	4,625	4,580	1888	4,549	+ 0,031
850	4,770	4,717	1879	4,682	+ 0,035
900	4,890	4,833	1881	4,805	+ 0,028
950	4,985	4,923	1891	4,907	+ 0,016
1000	5,059	4,992	1910	4,996	− 0,004
1050	5,106	5,034	1964	—	—
1100	5,137	5,060	2024	—	—

Auffällig ist das auch hier wieder zutage tretende Wachsen der aus Messungen bei hohen Temperaturen berechneten Θ-Werte über die im tieferen Temperaturgebiet gefundenen, die der eine von uns[1]) schon in anderen Fällen beobachtet hatte. Im vorliegenden Falle ist die Abweichung sogar verhältnismäßig gering, da dem oben angegebenen Θ-Werte von 1909° im tiefen Temperaturgebiet ein nur wenig niedrigerer mit $\Theta = 1840°$ gegenübersteht. Da die Lockerung des Kristallgitters infolge thermischer Ausdehnung eine Abnahme der

1) A. Magnus, Ann. d. Phys. 70. S. 305. 1923.

Schwingungsfrequenzen[1]) und damit der charakteristischen Temperatur erwarten ließe, ist eine Deutung für das Wachsen von Θ durch eine Zunahme der Direktionskräfte im Kristallgitter nicht möglich. Nun ist allerdings die Kompressibilität des Diamanten vielleicht noch mit einer kleinen Unsicherheit behaftet. Ein Blick auf Tab. 8 zeigt aber, daß die Korrektur von C_p auf C_v gerade in dem Temperaturgebiet, in dem Θ einen starken Anstieg zeigt, noch so gering ist, daß eine Verminderung der Korrektur, die allein in Betracht käme, völlig wirkungslos wäre. Andererseits macht die recht befriedigende Konstanz von Θ von 450° bis 1000° absoluter Zählung, also im Hauptmeßgebiet dieser Untersuchung, die Richtigkeit der angebrachten Korrektur und damit die Zuverlässigkeit des Adamsschen Kompressibilitätswertes sehr wahrscheinlich.

Während die Debyesche Formel für die spezifischen Wärmen als eine praktisch sehr brauchbare Näherungsformel zu gelten hat, ist gerade für den Diamanten von Born[2]) der Versuch gemacht worden, eine strenge Formel aufzustellen, deren Auswertung allerdings auf gewisse Schwierigkeiten stößt. Eine Anwendung dieser Formel hat der eine von uns (a. a. O.) bereits auf die nach Messungen der spezifischen Wärme des Platins umgerechneten Weberschen Zahlen versucht, ohne zu einem befriedigenden Ergebnis zu gelangen. Es lag nahe, an dem neuen Zahlenmaterial den Versuch zu wiederholen.

Die von Born für die spezifische Wärme des Diamanten abgeleitete Gleichung lautet:

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 1 - \frac{1}{2!} B_1 J_1 \left(\frac{\beta}{T}\right)^2 + \frac{3}{4!} B_2 J_2 \left(\frac{\beta}{T}\right)^4 - \frac{5}{6!} B_3 J_3 \left(\frac{\beta}{T}\right)^6 + \ldots .$$

Darin sind die B_n die Bernoullischen Zahlen und die J_n aus den Elastizitätskonstanten berechenbare Koeffizienten. Sie bedeuten beim Diamanten bestimmte Polynome seiner beiden molekularen Elastizitätskonstanten A und B. Führt man durch die Relation

$$J_1 = \frac{A}{m\pi^2} = \nu^2,$$

in der m die Masse des Kohlenstoffatoms bedeutet, die Schwin-

1) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. **39**. S. 257. 1912.
2) M. Born, Ann. d. Phys. **44**. S. 605. 1914.

gungszahl ν ein, so lassen sich alle anderen J darstellen durch ein Produkt ν^{2n} mit einem Polynom der Größe $\frac{B}{A} = b$. Born schätzt dieses Verhältnis auf 0,5; da ein zuverlässiger Zahlenwert aber nicht bekannt ist, wurden bei der folgenden Rechnung verschiedene Werte von b benutzt und untersucht, mit welchem die Resultate am besten wiedergegeben werden. Bezeichnet man nun die Größe des erwähnten Polynoms, welches durch die willkürliche Wahl von b jeweils zahlenmäßig festgelegt wird, mit r_n, so ergibt sich, wenn man die ν-Werte mit β/T kombiniert und für B_n die Zahlenwerte einsetzt:

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 1 - 8{,}3332\cdot10^{-2}\, r_1 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 + 4{,}1667\cdot10^{-3}\, r_2 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^4 - 1{,}6534\cdot10^{-4}\, r_3 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^6 + 5{,}7870\cdot10^{-6}\, r_4 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^8 - 1{,}8789\cdot10^{-7}\, r_5 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^{10} + 5{,}8126\cdot10^{-9}\, r_6 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^{12} - 1{,}7387\cdot10^{-10}\, r_7 \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^{14} + \ldots.$$

Da $C_\infty = 3R$ und C_v zahlenmäßig bekannt sind, ermöglicht diese Gleichung den Wert von $\beta\nu/T$ und damit die charakteristische Temperatur $\beta\nu = \Theta$ zu berechnen. Für das Verhältnis b der beiden molekularen Elastizitätskonstanten, das die Zahlenwerte der Polynome r_n bestimmt, sind die in Tab. 9 angegebenen Zahlen benutzt und die darunter stehenden Θ-Werte berechnet worden. Wie man sieht, nehmen in allen Reihen die Werte von Θ mit steigender Temperatur bis zu einem bei etwa 900° abs. liegenden Minimum ab.

Tabelle 9

T	$b = 0$	$b = 0{,}25$	$b = 0{,}5$	$b = 0{,}75$
550	1500	1520	1538	1588
600	1498	1515	1530	1568
650	1492	1503	1518	1558
700	1486	1492	1508	1540
750	1476	1483	1498	1520
800	1468	1474	1483	1512
850	1465	1468	1480	1497
900	1440	1445	1451	1470
950	1470	1473	1480	1498

Der Verlauf der auf etwa 5 Einheiten der letzten Stelle genau berechneten Θ-Werte ist ziemlich ähnlich dem bei Verwendung der Debyeschen Formel gefundenen. Die Abweichungen von der Konstanz sind daher wahrscheinlich entweder auf kleine Fehler in der Messung von C_p oder auf die nicht ganz zuverlässige Umrechnung von C_p auf C_v zurückzuführen. Unter diesen Umständen ist leider eine einigermaßen zuverlässige Entscheidung über die Größe von b unmöglich. Als wahrscheinlich kann man höchstens ansehen, daß $b < 0{,}5$ ist.

4. Zusammenfassung

1. Mit einem großen Kupferkalorimeter wurde die mittlere spezifische Wärme des Silbers und des Diamanten zwischen 500° bis 900° als oberer Temperaturgrenze und Zimmertemperatur gemessen.

2. Die wahre Atomwärme des Silbers konnte auf Grund der Messungen durch eine dreikonstantige Formel befriedigend dargestellt werden.

3. Der wesentlich kompliziertere Verlauf der Atomwärme des Diamanten ließ sich nur durch eine mindestens fünfkonstantige Formel innerhalb der Versuchsfehler richtig darstellen.

4. Eine Reduktion von C_p auf C_v führte zu einem Temperaturverlauf, der im Hauptmeßgebiet durch eine Debye-Funktion mit $\Theta = 1909$ innerhalb der Versuchsfehler dargestellt werden konnte.

5. Der Versuch, aus dem Temperaturverlauf der Atomwärme des Diamanten nach Born die Elastizitätskonstanten zu ermitteln, ergab kein zuverlässiges Resultat.

Wir sind dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen für die Überlassung einiger zu den Messungen benötigter Apparate, Hrn. Paul Senft und der Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. C. Rößler, beide in Frankfurt a. M., für die Überlassung des benötigten Materials zu größtem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Inst. f. physikal. Chem. d. Universität.

(Eingegangen 18. Juni 1926.)

4. *Die Bahnen und die Lichtstrahlung der Wasserstoffelektronen;* *von T. Engset*

Im Anschluß an einen Aufsatz Hrn. Schrödingers[1]) „Quantisierung als Eigenwertproblem", erlaube ich mir zu versuchen, besonders die Frage in betreff der Strahlungsfrequenzen zu beleuchten. Ich benutze soweit als möglich dieselben Bezeichnungen wie im genannten Aufsatze.

Wir gehen von der Hamiltonschen Differentialgleichung aus, $H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E$, und setzen $S = K \cdot \lg \psi$, d. h.

$$H\left(q, \frac{K}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E.$$

Wir erhalten für die nicht-relativistische Keplerbewegung in Kartesischen Koordinaten:

$$(1) \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2 = 0.$$

Wir setzen voraus, daß die Dimensionen des Elektrons sehr klein sind im Verhältnis zu dessen Abstand vom positiven Kern. Ferner betrachten wir sowohl die Bahnbewegung als die Strahlung des Elektrons als durch das Verhalten der Funktion ψ im Elektron selbst und in dessen nächster Umgebung bestimmt. Wir integrieren darum (1) über das Volum v des Elektrons, d. h. wir setzen:

$$\iiint dx\,dy\,dz\left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2\right] = 0,$$

und erhalten in gewöhnlicher Weise:

$$\iint df\,\psi\frac{\partial \psi}{\partial n} - \iiint dv\,\psi\left[\Delta\psi + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi\right] = 0.$$

(n ist die Normale an der kugelförmig gedachten Oberfläche des Elektrons).

1) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361. 1926.

Unter den gemachten Voraussetzungen können wir setzen:

$$\iint df\,\psi\frac{\partial\psi}{\partial n}=0.$$

Hierdurch folgt wie bei Schrödinger, obgleich mittels anderer Betrachtungen:

$$\Delta\psi+\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0. \tag{2}$$

Anstatt x und y führen wir die Koordinaten r und θ ein, wo r den Radiusvektor vom Kern und θ die Zahl der Flächeneinheiten der vom Radiusvektor nach dem Zentrum des Elektrons bestrichenen Fläche bedeutet, mit dem halben Quadratinhalt des auf der halben großen Achse und der halben kleinen Achse der Ellipse konstruierten rechteckigen Parallelogramms als Einheit. Durch zweckmäßige Transformation bilden wir die Bewegung des Mittelpunkts des Elektrons in der Keplerbahn auf einen Kreis in der Bahnebene ab, mit der großen Halbachse als Radius ($a=r_0$) und mit dem Zentrum im positiven Kern. Den beweglichen Bildpunkt denken wir uns, mit derselben Masse, derselben Ladung und derselben Energie wie das Elektron belastet, in gleichförmiger Bewegung unter der Wirkung des Kerns. Die Koordinaten des Bildpunkts nennen wir r_0 und φ. Wir setzen nun

$$\psi=\chi(r)\cdot e^{in\theta}\cdot f(z)=\chi_0(r_0)\cdot e^{in\varphi}\cdot f_0(z),$$

indem $\theta=\varphi$ ist (durch die Wahl der genannten Flächeneinheit). n ist eine ganze Zahl. r_0, φ und z sind also Zylinderkoordinaten. Wegen der Zweckmäßigkeit schreiben wir fortan r statt r_0. Wir finden für das Bildsystem

$$\Delta\psi=e^{in\varphi}f_0(z)\left\{\frac{d^2\chi_0}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d\chi_0}{dr}-\frac{n^2\chi_0}{r^2}\right\}+\chi_0 e^{in\varphi}\cdot\frac{d^2f_0(z)}{dz^2}.$$

Unter den angegebenen Voraussetzungen können wir setzen $\frac{d^2f_0(z)}{dz^2}=0$. (Dies gilt exakt nur in der Ebene $z=0$). Dadurch erhalten wir

$$\frac{d^2\chi_0}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{d\chi_0}{dr}+\left(\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)-\frac{n^2}{r^2}\right)\chi_0=0. \tag{3}$$

Diese Differentialgleichung unterscheidet sich von der entsprechenden Differentialgleichung bei Schrödinger durch den

Koeffizienten $\frac{1}{r}$ anstatt $\frac{2}{r}$ vor $\frac{d\chi}{dr}$ und durch das Glied $-\frac{n^2}{r^2}$ anstatt $-\frac{n(+1)}{r^2}$. Wir werden später sehen, welche Folgen diese Änderungen mit sich bringen.

Die determinierende Fundamentalgleichung für (3) ist $\varrho(\varrho-1)+\varrho-n^2=0$ mit den Wurzeln $\varrho_1=n$, $\varrho_2=-n$. Wir setzen zur Vereinfachung $\chi_0=r^\alpha U$, α gleich n oder gleich $-n$, und erhalten dadurch

$$(4)\qquad \frac{d^2U}{dr^2}+\frac{2\alpha+1}{r}\frac{dU}{dr}+\frac{2m}{K^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)U=0.$$

Vergleichen wir diese mit der Laplaceschen Differentialgleichung

$$\frac{d^2U}{dr^2}+\left(\delta_0+\frac{\delta_1}{r}\right)\frac{dU}{dr}+\left(\varepsilon_0+\frac{\varepsilon_1}{r}\right)U=0,$$

so haben wir

$$\delta_0=0,\quad \delta_1=2\alpha+1,\quad \varepsilon_0=\frac{2mE}{K^2},\quad \varepsilon_1=\frac{2me^2}{K^2}.$$

Wir wählen $\alpha=n$.

Die Lösung dieser Differentialgleichung findet sich durch komplexe Integration (z ist eine komplexe Veränderliche):

$$(5)\qquad U=\int_L e^{zr}(z-c_1)^{\alpha_1-1}(z-c_2)^{\alpha_2-1}\,dz,$$

mit der gehörigen Bedingung:

$$\int_L \frac{d}{dz}\left[e^{zr}(z-c_1)^{\alpha_1}(z-c_2)^{\alpha_2}\right]dz=0,$$

wo c_1 und c_2 die Wurzeln der Gleichung

$$z^2+\delta_0 z+\varepsilon_0=0$$

sind, und wo

$$\alpha_1=\frac{\varepsilon_1+\delta_1 c_1}{c_1-c_2},\qquad \alpha_2=\frac{\varepsilon_1+\delta_1 c_2}{c_2-c_1}.$$

Dadurch erhalten wir:

$$c_1=\frac{\sqrt{-2mE}}{K},\quad c_2=-\frac{\sqrt{-2mE}}{K};$$

$$\alpha_1=\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}}+n+\frac{1}{2},\quad \alpha_2=-\frac{me^2}{K\sqrt{-2mE}}+n+\frac{1}{2}.$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den Formeln, die von Hrn. Schrödinger gefunden worden sind, bloß dadurch, daß der letzte Addend hier $\frac{1}{2}$ ist, anstatt 1 bei Schrödinger. Wir setzen

$$\frac{m e^2}{K\sqrt{-2mE}} = l$$

und haben also

$$\alpha_1 = l + n + \frac{1}{2}, \quad \alpha_2 = -l + n + \frac{1}{2}; \quad n = 0, 1, 2, 3 \ldots,$$

Durch passende Wahl von l können wir erreichen, dieselben Alternativen zu bekommen, wie die von Hrn. Schrödinger behandelten. Wenn wir aber l gleich einer ganzen Zahl wählen, so werden c_1 und c_2 Verzweigungspunkte einer zweiblättrigen Riemannschen Fläche. Es gibt dann besonders eine Alternative, die wir hier näher betrachten wollen, nämlich

$$l = n \gtrless 1,$$

$$U = \int_L e^{\frac{z}{K}r} (z - c_1)^{2n-1/2} (z - c_2)^{-1/2} dz,$$

mit

$$\int_L \frac{d}{dz}\left[e^{\frac{z}{K}r} (z - c_1)^{2n+1/2} (z - c_2)^{1/2}\right] = 0.$$

c_1 und c_2 sind dann im Integral bzw. ein Nullpunkt und ein Pol. Zwei linear unabhängige Integrale können dann gefunden werden, das eine durch den Weg von $z = -\infty$ nach c_1 mit Vermeidung des Pols c_2, das andere durch das Residuum in diesem Pole, indem man bei der Integration zwei Umläufe um den Pol macht, wodurch man zum Ausgangspunkt zurückkehrt. Dadurch kann man die gesuchte ganze Transzendente finden.

Wir haben also in dem betrachteten Falle:

$$(6) \qquad \frac{m e^2}{K\sqrt{-2mE}} = n; \qquad E = -\frac{m e^4}{2n^2 K^2} = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2},$$

wo $h = 2\pi K$ = Plancks Konstante, und $n = 1, 2, 3 \ldots$

Wir betrachten jetzt den Faktor $e^{in\varphi} = e^{in\theta}$ in ψ; $e^{in\varphi}$ ist eine periodische Funktion längs der genannten Kreisbahn

mit physikalisch-minimal sich ergebenden n Nullpunkten in gleich großen Abständen voneinander und mit abwechselnd positiven und negativen Werten des reellen Teils in den Zwischenräumen der Kreisbahn. Die entsprechende Funktion $e^{in\theta}$ hat auch n Nullpunkte des reellen Teils auf der Keplerbahn; aber die Zwischenräume sind hier dadurch bestimmt, daß der Radiusvektor nach diesen Punkten die Ellipsenfläche in n gleich große Sektoren teilt, und der reelle Teil dieser Funktion hat auch abwechselnd positive und negative Werte in den Zwischenräumen der Keplerbahn. Die Zahl der *Perioden*, die durchlaufen werden, wenn der Bildpunkt und das Elektron einen Umlauf machen, bzw. in der Kreisbahn und in der Ellipsenbahn, ist also gleich $\frac{1}{2}n$. Da

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad \text{und} \quad -E_{\text{pot}} = 2E_{\text{kin}},$$

so ist im Kreise

$$E = -E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{1}{2}m(2\pi Nr)^2,$$

wo N die Zahl der Umläufe in der Zeiteinheit ist. Wie bekannt hat man $mr^3 4\pi^2 N^2 = e^2$, folglich $r = \left(\frac{e^2}{m4\pi^2N^2}\right)^{1/3}$; durch Einsetzen in den vorstehenden Ausdruck bekommen wir

$$E = -2m\pi^2N^2\left(\frac{e^2}{m4\pi^2N^2}\right)^{2/3} = -\frac{2\pi^2me^4}{h^2n^2}; \quad N = \frac{4\pi^2me^4}{n^3h^3}.$$

Nennen wir die Zahl der Perioden, die in der Zeiteinheit durchlaufen werden, ν, so haben wir

$$\nu = \frac{1}{2}nN = \frac{2m\pi^2e^4}{n^2h^3} = -\frac{E}{h};$$

$h\nu = -E$, d. h. dies ν wird gleich dem ν in der Bohrschen Frequenzbedingung, wenn das Elektron von der Ferne in die stabile Bahn „springt", die durch n charakterisiert ist.

In der vorstehenden Darstellung liegt also ein Versuch, einen kleinen Schritt zu machen, um einen Aufschluß über die Frequenzbedingung mittels periodischer Raumfunktionen längs der Elektronenbahn zu bekommen. Der zugrunde liegende Gedanke war: Wenn das Elektron von der Ferne gegen den Kern fällt und zufälligerweise sich längs einer stabilen Bahn bewegen wird, mit einer Energiemenge belastet, die größer ist

als durch (6) angegeben, so wird die genannte periodische Funktion sich geltend machen und Verschiebungen der elektrischen Ladung des Elektrons relativ zu dessen Schwerpunkt bewirken. Dadurch entstehen Oszillationen, welche die Energie des Elektrons durch Strahlung vermindern, bis die durch (6) angegebene gesetzmäßige Bedingung erfüllt ist.

Über die Absorption und die Entstehung der Frequenzbedingung

$$h\nu = E_a - E_e$$

werde ich mir erlauben, später einen kurzen Zusatz zu geben.

Oslo, 21. Juni 1926.

(Eingegangen 28. Juni 1926)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Elektromagnet nach Weiß
mit wassergekühlten Polen

Wagen und Gewichte

mit höchster Empfindlichkeit

Analysenwagen
Mikrowagen
Apothekerwagen
Präzisionswagen

Gegründet 1870
Telephon-Nr. 120
Telegr.-Adresse:
Sartoriuswerke